

MANUFACTURE OF MAGNET AND BONDED MAGNET

patent number: JP5175022
publication date: 1993-07-13
inventor: FUKUNO AKIRA; ISHIZAKA TSUTOMU; YONEYAMA TETSUTO
applicant: TDK CORP
classification:
 - international: **H01F1/059; H01F1/032;** (IPC1-7): C22C38/00; H01F1/053; H01F1/08
 - european: H01F1/059
application number: JP19910355308 19911220
priority number(s): JP19910355308 19911220

Report a data error here

Abstract of JP5175022

PURPOSE: To obtain a magnet powder in which particle sizes are uniform by suppressing aggregation of particles at the time of finely pulverizing and classifying the finely pulverized powder when a magnet containing Sm, Fe and N is manufactured. **CONSTITUTION:** A method is for manufacturing a magnet containing 5-15 atomic % of R (R is one or more rare earth elements and contains Sm as an indispensable element), 0.5-25 atomic % of N and the residue of T (T is Fe or Fe and Co). The method comprises the steps of roughly pulverizing a base alloy containing R and T to obtain alloyed particles, nitriding the alloyed particles to obtain nitrided particles, and finely pulverizing the nitrided particles to obtain magnet particles, and holds a temperature of the magnet particles at 300-650 deg.C when the nitrided particles are finely pulverized or the finely pulverized particles are classified. Thus, aggregation of the magnet particles is prevented to efficiently finely pulverize it and to obtain the magnet particles in which particle sizes are uniform. Further, a bonded magnet having high coercive force can be manufactured.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP5175022

NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach and BONDIDDO magnet which manufacture a Sm-Fe-N system magnet.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a high performance rare earth magnet, although the Sm-Co system magnet and the Nd-Fe-B system magnet are known, development of a new rare earth magnet is performed briskly in recent years.

[0003] for example, Sm₂ -- Sm₂ Fe₁₇ N_{2.3} which is the compound of Fe₁₇ and N By neighboring presentation 4πIs = 15.4kG, T_c = 470 degree C, and the radical genuine article nature of H_A = 14T are obtained, It is (BH) max of 10.5MGOe(s) as a metal BONDIDDO magnet which uses Zn as a binder. By being obtained and installation of N to Sm₂ Fe₁₇ intermetallic compound Curie temperature improves sharply. It is reported that thermal stability was improved (). [PaperNo.S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity] in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA and October 25, 1990. () [Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh,] [PA] 15213 USA.

[0004] By this report, it is Sm₂ Fe₁₇ N_{2.3}. When it mixes with Zn powder and the cold press of the powder is carried out, it is μ₀ H_c = 0.2T (iH_c = 2kG), but when the magnetic field press was carried out further, and it heat-treats at the temperature near the melting point of Zn and considers as a metal BONDIDDO magnet, μ₀ H_c = 0.6T (iH_c = 6kG) are obtained.

[0005] The magnet particle used for the metal BONDIDDO magnet of the above-mentioned report has the particle size of extent which serves as a single crystal particle mostly, and coercive force developmental mechanics is a new chestnut ESHON type. For this reason, magnetic properties tend to be influenced of the surface state of a particle. That is, since there is no pinning site of a magnetic domain wall into crystal grain and domain wall displacement happens easily with a new chestnut ESHON type magnet although said defect serves as a nucleus of reverse magnetic-domain generating and a magnetic domain wall is generated in a grain when defects, such as a minute projection, arise in a magnet particle front face by the mechanical shock at the time of grinding, oxidation of a particle, etc. and a field is impressed to the magnetization direction and the opposite side, coercive force is low. By the above-mentioned report, in case it considers as a metal BONDIDDO magnet, a magnet particle is contacted to the fused hot binder,

the surface roughness of a magnet particle is decreased by this, generating of a magnetic domain wall is controlled, and it is thought that high coercive force has been acquired. [0006] However, a metal BONDIDDO magnet is inferior to a moldability compared with the resin BONDIDDO magnet which used the resin binder, and since specific gravity is large, Field of application will be limited.

[0007] Moreover, (BH) max of Sm₂Fe₁₇ magnet (BH) max of the BONDIDDO magnet predicted from about 59 MGOe(s) which are theoretical values (BH) max of the metal BONDIDDO magnet shown in the above-mentioned report compared with being about 40 MGOe(s) It is low and especially coercive force is low.

[0008] Such a situation to this invention persons are R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) previously. Sm is included as an essential element. N and T (however, T is Fe, or Fe and Co.) The magnet powder which consists of a magnet particle to contain, and by which the metaled enveloping layer is formed in the front face, The resin BONDIDDO magnet which distributed this magnet powder in the resin binder is proposed (Japanese Patent Application No. No. 139640 [three to]). Coercive force is high like a metal BONDIDDO magnet, and it is indicating that a resin BONDIDDO magnet with a good moldability is moreover obtained compared with a metal BONDIDDO magnet. Moreover, when the mixture section which contains a magnet particle configuration element in a part of enveloping layer [at least] of the perimeter of a magnet particle is formed, since the defect of a magnet particle front face is restored good, the purport from which very high coercive force is acquired is indicated.

[0009] Moreover, this invention persons have also proposed the metal BONDIDDO magnet which has the same mixture section as the above-mentioned proposal (Japanese Patent Application No. No. 139641 [three to], 3-139642).

[0010] The magnet particle used for manufacture of the various magnets of a Sm-Fe-N system is manufactured by pulverizing, after carrying out coarse grinding of the hardener ingot and performing nitriding treatment subsequently.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since high coercive force is acquired with a Sm-Fe-N system magnet in particle diameter which serves as a single domain, at a pulverizing process, it is the particle diameter of 1 micrometer. It is ground forward and backward. However, the particle obtained by pulverizing has a very small path, and since magnetization and coercive force have moreover occurred, powerful condensation will produce it.

[0012] For this reason, since it cannot pulverize efficiently and particle diameter does not gather, particle size distribution will spread. For example, although a classification and grinding are performed to coincidence in a jet mill, a particle with magnetization and coercive force will adhere to a big and rough particle, and will not be classified, but will be ground still more finely. Moreover, grinding efficient for condensation cannot be performed, but while the time amount which grinding takes becomes long, the rate of a big and rough particle will increase. And a classification is impossible because of condensation.

[0013] Since the coercive force of magnet particle each does not gather with the large magnet powder of particle size distribution, it is Hk. It will become low. Hk It is external magnetic field reinforcement in case the flux density in the 2nd quadrant of the magnetic hysteresis loop turns into 90% of a residual magnetic flux density, and is Hk. If low, a

high energy product will not be acquired.

[0014] This invention is Hk containing the magnet powder to which particle diameter was equal for the purpose of obtaining the magnet powder to which particle diameter was equal by being made from such a situation, and suppressing condensation of the particle at the time of pulverizing and classification of pulverizing powder, in case the magnet containing Sm, Fe, and N is manufactured. It aims at offering a high BONDIDDO magnet.

[0015]

[Means for Solving the Problem]

[0016] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (6).

(1) R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle The manufacture approach of the magnet characterized by having the nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, and keeping the temperature of said magnet particle at 300-650 degrees C in the case of the classification after pulverizing of said nitriding particle, and/or pulverizing.

[0017] (2) R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle It has the nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, and is Tc about the Curie temperature of said magnet particle. When it carries out, The manufacture approach of the magnet characterized by keeping the temperature of said magnet particle at less than [$T_c + 60$ degree C] in the case of the classification after pulverizing of said nitriding particle, and/or pulverizing.

[0018] (3) The above (1) which has the process which forms a metaled enveloping layer in a part of front face [at least] of said magnet particle, or the manufacture approach of a magnet given in (2).

[0019] (4) The above (1) which has the process which distributes said magnet particle in resin or a metal binder, and produces a BONDIDDO magnet thru/or the manufacture approach of a magnet given in either of (3).

[0020] (5) It is the BONDIDDO magnet with which it carried out and the magnet particle whose remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.) was distributed in the binder 0.5-25 atom % content about five to 15 atom %, and N in R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements, and contains Sm as an essential element.), and the standard deviation of the particle diameter of a magnet particle is 1.0 micrometers. BONDIDDO magnet characterized by being the following.

[0021] (6) A BONDIDDO magnet given in the above (5) by which said magnet particle is manufactured by the approach the above (1) thru/or given in either of (4).

[0022]

[Function] In this invention, after nitriding, in case [in which it pulverizes] it classifies in the case, the temperature of a magnet particle is maintained at from near Curie temperature before the emission temperature of nitrogen. Since magnetization and coercive force of a magnet particle become very small by this or it disappears, condensation of a magnet particle is prevented in the case of pulverizing or a classification, and a set and high magnetic properties are acquired for the particle diameter after pulverizing and classification. Moreover, since condensation is prevented, the efficiency of comminution becomes high.

[0023] The magnet particle manufactured by this invention makes the alloy particle of Sm₂ 17 (Fe, Co) system contain nitrogen (N). Since this magnet particle contains N, its Curie temperature is high, and it is excellent in thermal stability. Moreover, by containing N, high saturation magnetization is obtained, anisotropy energy also improves and high coercive force is acquired. It is thought that the improvement in magnetic properties is because the distance of Fe atoms and the distance of Fe atom and a rare earth metal atom are optimized when N carries out dissolution of an invasion mold to the specific location of a crystal lattice.

[0024]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0025] The magnet particle contained in the magnet manufactured by <magnet presentation> this invention contains R, N, and T.

[0026] R is one or more sorts of the rare earth elements of Sm independence or Sm, and others. As rare earth elements other than Sm, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, etc. are mentioned, for example. Since a crystal magnetic anisotropy will fall if there are too many rare earth elements other than Sm, as for rare earth elements other than Sm, it is desirable to carry out to 70% or less of R. the content of R -- five to 15 atom % -- it considers as seven to 14 atom % preferably. It is coercive force that the content of R is said under range. iHc If it falls and said range is exceeded, it is a residual magnetic flux density Br. It will fall.

[0027] the content of N -- 0.5 to 25 atom % -- it considers as five to 20 atom % preferably. It is good also as a configuration which changes to a part of N and contains C and/or Si in this invention. In this case, the content of N is more than 0.5 atom %, and the sum total content of N, C, and Si is below 25 atom %. It is Br if the rise of Curie temperature and improvement in saturation magnetization are inadequate if the content of N becomes said under range, and the sum total content of N, C, and Si exceeds said range. It falls. C and/or Si which change to a part of N and are contained show saturation magnetization, coercive force, and the improvement effectiveness in Curie temperature. Although there is especially no minimum of the sum total content of C and Si, if sum total content is more than 0.25 atom %, the above mentioned effectiveness will fully be demonstrated.

[0028] In addition, although a magnetic Curie temperature changes with presentations, and it becomes high when there are many contents of Co, it is about 430-650 degrees C.

[0029] T is Fe, or Fe and Co, and, as for especially the content of Fe in T, it is desirable that it is more than 30 atom % more than 20 atom %. It is Br if the content of Fe in T becomes said under range. It falls. In addition, especially the upper limit of Fe content in

T is Br if 80 atom % is exceeded, although there is nothing. It is in the inclination to fall.
[0030] In the magnet, elements other than the above of Mn, nickel, Zn, etc. may contain.

As for the content of these elements, it is desirable to consider as 3 or less % of the weight. Moreover, although elements, such as B, O, P, and S, may contain, as for the content of these elements, it is desirable to consider as 2 or less % of the weight.

[0031] In addition, a magnet mainly has the crystal structure of the rhombohedral system of Th₂Zn₁₇ mold.

[0032] The manufacture approach of <manufacture approach> this invention has the coarse-grinding process which carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle, the nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle.

[0033] Manufacture approach each raw material metal and alloy of an alloy particle are mixed, by subsequently dissolving and casting mixture, a hardener ingot is manufactured, coarse grinding of the hardener ingot is carried out further, and an alloy particle is manufactured. What is necessary is just to choose the presentation of a hardener ingot suitably so that the magnet of the above-mentioned presentation may be obtained.

[0034] As for especially the diameter of crystal grain of a hardener ingot, it is desirable to consider as a dimension from which a single crystal particle is obtained by pulverizing which it is not limited but is mentioned later.

[0035] Next, solution treatment is performed to a hardener ingot if needed. Solution treatment is performed in order to erase an unusual appearance and to raise the homogeneity of an ingot. Although especially the conditions of solution treatment are not limited, it is usually desirable to make processing temperature into 1000-1200 degrees C, and to make 900-1250 degrees C especially of processing times into about 0.5 - 60 hours. In addition, although solution treatment can be performed in various ambient atmospheres, it is desirable to carry out by non-oxidizing atmospheres, such as an inert gas ambient atmosphere, the reducing atmosphere, and the vacuum middle class.

[0036] Subsequently, coarse grinding of the hardener ingot is carried out, and it considers as an alloy particle. Especially the mean particle diameter of an alloy particle is 2 micrometers preferably about the mean particle diameter of an alloy particle, in order to acquire sufficient oxidation resistance, although not limited. It is 5 micrometers more preferably above. It is 10 micrometers still more preferably above. It is good to consider as the above and it is 1000 micrometers. It is especially 200 micrometers below extent. Considering as the following is desirable.

[0037] Especially a grinding means is not limited but should just use the various usual grinders.

[0038] In addition, in this invention, mean particle diameter means the weighted mean particle diameter D₅₀ called for according to the screen. The weighted mean particle diameter D₅₀ is particle diameter when weight is added from the small particle of a path and the sum total weight turns into 50% of the sum total weight of all particles.

[0039] By the manufacture approach following ** of a nitriding particle, perform nitriding treatment to an alloy particle, N is made to dissolve, and it considers as a nitriding particle. This nitriding treatment heat-treats to an alloy particle in nitrogen-gas-atmosphere mind, and, thereby, nitrogen is absorbed by the alloy particle. In order to make N dissolve as described above, it is desirable to perform nitriding treatment on

condition that the following. As for especially retention temperature, it is desirable to consider as about 450-650 degrees C 400-700 degrees C. As for especially the temperature holding time, it is desirable to consider as about 2 - 100 hours for 0.5 to 200 hours.

[0040] In addition, if a nitriding treatment process is presented without carrying out occlusion of the hydrogen to a hardener ingot, producing grinding or a crack, and exposing an alloy particle to atmospheric air further, since generating of the oxide film on the front face of a particle can be suppressed, high reactivity is acquired in the case of nitriding treatment.

[0041] Moreover, a detailed gas passageway is formed into an alloy by carrying out occlusion of the hydrogen to an alloy, and since nitrogen invades to the deep part of an alloy through this gas passageway in case it is the continuing nitriding treatment, it becomes possible to make N dissolve easily. Moreover, for this reason, it can become possible to nitride an alloy particle with a big dimension, and the oxidation resistance of an alloy particle or a nitriding particle can be raised. For example, it becomes possible to nitride, even if it is the alloy particle in which the field whose distance to a front face is 0.25mm or more and 5 moremm or more exists. However, in order to nitride to homogeneity, it is desirable to use the alloy particle of the dimension and the configuration where the part into which the distance from a front face exceeds 15mm does not exist.

[0042] By heat-treating hydrogen absorption processing in a hydrogen gas ambient atmosphere, occlusion of the hydrogen is carried out to an alloy, as for especially the heat treatment temperature at this time, it is desirable to consider as 100-300 degrees C 350 degrees C or less, and, as for especially the temperature holding time, considering as 1 - 10 hours is desirable for 0.5 to 24 hours. Moreover, as for especially the pressure of hydrogen gas, it is desirable to consider as 0.5 to 2 atmospheric pressure 0.1 to 10 atmospheric pressure.

[0043] The ambient atmosphere in the case of hydrogen absorption may be a mixed ambient atmosphere of hydrogen gas, hydrogen gas, and inert gas. As inert gas in this case, helium, Ar(s), or these mixed gas is desirable, for example.

[0044] When hydrogen absorption processing is performed before nitriding treatment, retention temperature in the case of nitriding treatment can be made low, and 350-650 degrees C can be especially nitrided at 400-550 degrees C. However, as for the temperature in this case, it is desirable that it is higher than the temperature of hydrogen absorption processing.

[0045] In addition, in order to make productivity high, it is desirable after hydrogen absorption processing to continue without making hydrogen emit from an alloy, and to perform nitriding treatment. In this case, since the hydrogen in an alloy is emitted from an alloy by heating in the case of nitriding treatment, hydrogen is not substantially contained in a nitriding particle, but it can store within limits which described hydrogen content above.

[0046] However, hydrogen may be made to emit from an alloy after hydrogen absorption processing, and, subsequently nitriding treatment may be performed. In this case, hydrogen can be made to emit from an alloy by heat-treating in a reduced pressure ambient atmosphere into the alloy which is carrying out occlusion of the hydrogen. As for the heat treatment temperature in this case, it is desirable to consider as 200-400

degrees C, and, as for the temperature holding time, considering as 0.5 - 2 hours is desirable. Moreover, as for especially a pressure, it is desirable to be referred to as 1×10 to 3 or less Torr or 1×10 to 2 or less Torr, and it is desirable to heat-treat in Ar gas ambient atmosphere.

[0047] In order to equalize the nitrogen atom distribution in a nitriding particle, it is desirable to heat-treat to a nitriding particle in non-oxidizing atmospheres, such as Ar ambient atmosphere. As for the temperature in the case of this heat treatment, it is desirable to make it higher than the temperature when carrying out nitriding treatment of the alloy particle. It is higher than the temperature at the time of nitriding treatment 20 degrees C or more, and, specifically, it is desirable to consider as about 700 degrees C or less so that a decomposition reaction may not advance. Moreover, in order to make nitrogen atom distribution into homogeneity more, the distance from a front face is 30 micrometers. It is desirable to use the nitriding particle in which the field which exceeds does not exist. By heat-treating on such conditions, the ratio of surface nitrogen atom concentration and main nitrogen atom concentration can consider as the nitriding particle which is about [0.80 or more]. In addition, the nitrogen atom distribution in a nitriding particle can be checked by EPMA etc.

[0048] Since a magnet particle grinds a nitriding particle and is manufactured, by equalizing nitrogen atom distribution of a nitriding particle, the magnet particle to which the nitrogen content was equal, i.e., the magnet particle to which coercive force was equal, is obtained, consequently the high magnet of a remanence ratio realizes it.

[0049] The manufacture approach of a magnet particle, next a nitriding particle are ground, and it considers as the magnet particle of a single crystal mostly.

[0050] In this invention, a magnet particle is heated so that it may disappear [whether magnetization and coercive force become remarkably small in the case of the classification after pulverizing of a nitriding particle, and/or pulverizing, and]. As for especially the temperature of the magnet particle at this time, it is usually desirable to consider as about 350-500 degrees C 300-650 degrees C. However, Curie-temperature T_c of a magnet particle Since it changes with presentations as described above, it is desirable to maintain at a temperature requirement where it is less than [$T_c \times 60$ degree C] preferably, and the decomposition reaction of nitrogen does not advance remarkably according to the presentation of a magnet particle.

[0051] Although what is necessary is for there to be especially no limit and just to use the various usual grinders, if a pulverizing means can maintain the temperature of a magnet particle at the above-mentioned range, an air-current type grinder, the grinder using the medium for grinding, etc. can be used preferably, for example.

[0052] It is desirable to use a jet mill as an air-current type grinder. Generally a jet mill is classified into the jet mill using the fluid bed, the jet mill using a vortex, the jet mill using a collision plate, etc. In this invention, although these any may be used, since a hot particle tends to adhere to a collision plate in the jet mill using a collision plate, jet mills other than this are used preferably.

[0053] When using an air-current type grinder, the hot air current which can hold the magnet particle which are a nitriding particle and its grinding object to the temperature of the above-mentioned range is passed in equipment. Since it is detailed, the temperature up of the particle is promptly carried out to the same temperature as an air current. Since the ground particle is held at an elevated temperature, and magnetization and coercive

force are lost or magnetization and coercive force become very low, condensation of a particle is prevented and the magnet particle to which grinding was efficiently performed and the path was equal is obtained for a short time. In a jet mill, the classification means is established in equipment, the particles to which particle diameter became smaller than the predetermined range are collected out of equipment, and grinding is usually again presented with the particle with inadequate grinding. Since condensation of a particle does not arise in the case of this classification, the particles which became small to the predetermined range are collected without adhering to a big and rough particle, and become good [the set of particle diameter].

[0054] As a grinder using the medium for grinding, attritor (attrition mill), a ball mill, a vibration mill, etc. are desirable. In these grinders, it grinds by enclosing a ground object into a container with the shape of a ball, and the medium for grinding of cylindrical **, rotating thru/or vibrating a container or stirring the medium for grinding, and a ground object with the impeller in a container. It is desirable to consider as the configuration which heats a container from the outside and holds a magnet particle to the temperature of the above-mentioned range in these grinders. Condensation of a particle is prevented by this heating and the magnet particle to which the path was equal is obtained. Among these grinders, since a container rotates, thru/or attritor does not need to vibrate it, heating of a container is easy for it. In addition, in these grinders, dry grinding is usually performed.

[0055] Moreover, in this invention, it pulverizes without heating a nitriding particle, and you may classify, holding the obtained magnet particle to the above-mentioned temperature requirement. Since a magnet particle does not condense in this case, either, an exact classification becomes possible. Although there is especially no limit in the classification means to be used, since the mean particle diameter of a magnet particle is very small as mentioned above, it is desirable to use the classification means using the wind force and centrifugal force of a cyclone etc. What is necessary is just to set up the temperature of the air current introduced like the above-mentioned air-current type grinder so that the temperature of a magnet particle may serve as the above-mentioned range with the classification means using a wind force.

[0056] Moreover, in this invention, after pulverizing by holding the temperature of a nitriding particle and a magnet particle in the above-mentioned range, you may classify, heating a magnet particle further if needed. In this case, since the magnet particle to which the path was equal is classified, the very uniform magnet particle of a path is obtained with the sufficient yield.

[0057] In addition, it is desirable to classify on the occasion of a classification, so that it may become three partitions, and to use the magnet particle of a central partition. Since the magnet particle by the side of fines has many oxygen contents, its magnetic properties are low, and high coercive force is not acquired by the magnet particle by the side of coarse powder.

[0058] In order to prevent oxidation of a magnet particle, as for pulverizing or a classification, it is desirable to carry out in non-oxidizing atmospheres, such as Ar and nitrogen, and a vacuum. Nitriding of a particle is possible by introducing a hot nitrogen air current in equipment in an air-current type grinder. Since the fracture surface which appears by grinding is extremely rich in reactivity, nitriding of a particle advances for a short time. For this reason, it becomes unnecessary to nitride an alloy particle completely

in a nitriding process, and the duration of a nitriding process can be shortened. Moreover, even when using the grinder using the medium for grinding, it is possible by making the inside of a container into nitrogen-gas-atmosphere mind to advance nitriding. In this case, if the nitrogen of one atmospheric pressure is introduced in a container, and is sealed and a container is heated, the internal pressure of a container will rise and efficient nitriding will be attained. Moreover, if nitrogen gas is introduced into the classification inside of a plane in case it classifies with a cyclone etc., nitriding can be advanced too.

[0059] What is necessary is not to limit especially the mean particle diameter of a magnet particle, but just to determine it suitably according to an application so that desired coercive force may be acquired. For example, the particle diameter of extent which serves as a single domain in applying to a resin BONDIDDO magnet, for example, 0.5-10 micrometers, It grinds even to extent. Moreover, when preparing the metallic-coating layer later mentioned on a magnet particle front face and applying to a resin BONDIDDO magnet, or when applying to a metal BONDIDDO magnet, even if it does not necessarily grind to the particle diameter used as a single domain, required coercive force is acquired. 3-50 micrometers in these cases What is necessary is just to consider as the mean particle diameter of extent.

[0060] At the magnet particle manufactured as mentioned above, it is 1.0 micrometers about the standard deviation of particle diameter. It is especially 0.5 micrometers hereafter. It can be made below. The standard deviation of the particle diameter in this case is the following, and is made and computed.

[0061] First, magnet powder is enclosed into resin. Next, resin is cut and ground and a photograph of the cross section is taken with a scanning electron microscope etc. In the acquired photograph, two or more parallel lines are drawn at equal intervals mutually. Spacing of adjacent lines determines that two lines will not lap with the same magnet particle. In addition, the direction of a line is arbitrary and good. Although the profile and line of a magnet particle cross at two places, they make distance during these intersections magnet particle diameter.

[0062] Thus, preferably, the particle diameter of 500 or more magnet particles is measured more preferably, and it asks for 200 or more standard deviation of particle diameter. When measurement particle numbers run short, particle diameter is measured about two or more photographs.

[0063] In addition, the resin BONDIDDO magnet metallurgy group BONDIDDO magnet mentioned later may be cut, and you may ask for standard deviation like the above.

[0064] <BONDIDDO magnet> The magnet particle manufactured as mentioned above is usually applied to various BONDIDDO magnets. Although a magnet particle is the magnet which has the configuration distributed in the binder and a BONDIDDO magnet has a resin BONDIDDO magnet using resin as a binder, a common metal BONDIDDO magnet using a metal as a binder, etc., the above-mentioned magnet particle is suitable for these all.

[0065] When applying a magnet particle to a BONDIDDO magnet, as for a magnet particle, it is desirable that it is the particle size of extent which serves as a single crystal particle mostly. However, since the coercive force developmental mechanics of the above-mentioned magnet particle is a new chestnut ESHON type, magnetic properties tend to be influenced of the surface state of a particle. That is, since there is no pinning site of a magnetic domain wall into crystal grain and domain wall displacement happens

easily with a new chestnut ESHON type magnet although said defect serves as a nucleus of reverse magnetic-domain generating and a magnetic domain wall is generated in a grain when defects, such as a minute projection, arise in a magnet particle front face by the mechanical shock at the time of grinding, oxidation of a particle, etc. and a field is impressed to the magnetization direction and the opposite side, high coercive force is not acquired.

[0066] With a metal BONDIDDO magnet, in order that surface discontinuity, such as a projection which exists in a magnet particle front face in order to contact the hot binder which the magnet particle front face fused at the time of manufacture, may be graduated and surface roughness may decrease, the nucleus of reverse magnetic-domain generating decreases, and high coercive force is acquired.

[0067] Moreover, if the magnet particle which has such an enveloping layer is distributed in a resin binder since the surface discontinuity of a magnet particle is restorable also when a metaled enveloping layer is formed in a magnet particle front face, it is possible to acquire high coercive force also in a resin BONDIDDO magnet.

[0068] And when the mixture section containing the element which constitutes a magnet particle is formed in the binder of the perimeter of a magnet particle, or the enveloping layer of the perimeter of a magnet particle, very high coercive force is acquired.

[0069] This mixture section is formed when the element and magnet particle configuration element which constitute a binder and an enveloping layer are spread mutually, and magnet particles differ in a magnetic property. Since surface discontinuity, such as a projection leading to the surface roughness of a magnet particle, becomes a part of mixture section by the above-mentioned counter diffusion and a magnet particle is isolated magnetically, the substantial surface roughness of a magnet particle front face becomes very small, and is considered that the nucleus of reverse magnetic-domain generating decreases remarkably, and very high coercive force is acquired.

[0070] However, in this invention, since there is little surface discontinuity of a magnet particle, even when pulverizing can be managed in a short time, and not preparing a metaled enveloping layer, the resin BONDIDDO magnet of good magnetic properties is obtained.

[0071] Hereafter, these BONDIDDO magnets are explained to a detail.

[0072] When applying to a <resin BONDIDDO magnet> enveloping layer resin BONDIDDO magnet, it is desirable to form an enveloping layer which was described above.

[0073] If the metal which constitutes an enveloping layer can be covered on a magnet particle front face and the defect of a magnet particle front face can be restored, there will be especially no limit. However, it is desirable to choose the metal with which the mixture section later mentioned between an enveloping layer and a magnet particle may be formed.

[0074] As such a metal, the metal simple substance, alloy, and intermetallic compound whose melting point is about 150-500 degrees C are desirable, for example, Zn, Sn, Pb, Mg-Ba, Ba-Pb, Bi and In, Bi-Li, nickel-Ce, Ce-Ga, Ce-Zn, etc. are mentioned. Zn or Sn is [especially among these] desirable.

[0075] An enveloping layer does not need to be continuation film which has covered the magnet particle all front face. That is, since the magnet particle which has the above-mentioned presentation has large crystal anisotropy energy, if the enveloping layer has

covered 70% or more of the front face preferably even if [a part of] there are few magnet particle front faces, sufficient improvement effectiveness in coercive force will realize it.

[0076] The thickness of an enveloping layer is 0.1 micrometers for the improvement in coercive force. It is especially 0.5 micrometers above. It is desirable that it is above. Moreover, especially the upper limit of the thickness of an enveloping layer is usually 25 micrometers, in order to make high the filling factor of the magnet particle when considering as a resin BONDIDDO magnet and to obtain a good moldability at the time of resin BONDIDDO magnet manufacture, although there is nothing. Considering as the following is desirable.

[0077] Moreover, as for the ratio of the enveloping layer to the sum total of a magnet particle and an enveloping layer, it is desirable that it is 0.5 to 15 volume %. If it is difficult to make thickness of an enveloping layer into the above-mentioned range for the ratio of an enveloping layer to be said under range and it exceeds said range, when it applies to a resin BONDIDDO magnet, it will become difficult to make a magnet particle filling factor high, and a moldability will also fall.

[0078] It is desirable that the mixture section containing a magnet particle configuration element is formed in a part of mixture section enveloping layer [at least]. The mixture section is formed when a magnet particle configuration element and an enveloping layer configuration element are spread mutually, and it exists in the perimeter of a magnet particle. By existence of this mixture section, degradation of coercive force improves remarkably.

[0079] In the mixture section, T and/or R especially Fe, and/or Sm usually contain at least among magnet particle configuration elements. As for a magnet particle configuration element and an enveloping layer configuration element, existing as an intermetallic compound is desirable, and it is desirable that the intermetallic compound of T of a magnet particle and an enveloping layer configuration element is especially contained in the mixture section. For example, it is desirable that intermetallic compounds, such as $Zn_7 Fe_3$, $Zn_9 Fe_1$, and $Sm_2 Zn_{17}$, contain in the mixture section when an enveloping layer consists of Zn, and it is especially $Zn_7 Fe_3$. $Zn_9 Fe_1$ Containing is desirable.

[0080] The thickness of the mixture section is 0.05 micrometers in order to acquire high coercive force. It is desirable above that it is especially 0.5 micrometers or more. Moreover, especially the upper limit of the thickness of the mixture section is 10 micrometers in order to obtain high saturation magnetization, although it may not be and the whole enveloping layer may serve as the mixture section. It is desirable that it is the following.

[0081] In addition, when it contacts mutually, and two or more magnet particles aggregated-particle-ize and exist in an enveloping layer, the mixture section will exist in the perimeter of an aggregated particle.

[0082] A presentation and thickness of the mixture section can be measured by the X diffraction, electron ray probe microanalyzer (EPMA), etc. In addition, let thickness of the mixture section be the thickness of the field whose content of a magnet particle configuration element is ten to 90 atom % in this specification.

[0083] Although the presentation of the magnet particle before enveloping layer formation should just be suitably chosen so that it may become the range which the

presentation of the magnet particle after enveloping layer formation mentioned above, in order to make easy formation of the mixture section mentioned above and to raise magnetic properties, especially saturation magnetization, it is desirable to deflect the presentation of the magnet particle before enveloping layer formation from the stoichiometric composition expressed with R_2T_{17} . In this case, since it becomes easy to diffuse a rich element in an enveloping layer to stoichiometric composition, the mixture section can be formed easily and, moreover, the presentation of the magnet particle after element diffusion can be made almost equal to stoichiometric composition.

[0084] It is desirable to use the magnet particle which specifically has the presentation expressed with the following type (I) or the following type (II).

[0085] Formula (I) $R_2T_{17+a}N_x$ [0086] However, the above-mentioned formula (I) expresses an atomic ratio presentation, and are $0.1 \leq a \leq 3$ and $3 < x \leq 4$.

[0087] Formula (II) $R_{2+b}T_{17}N_x$ [0088] However, the above-mentioned formula (II) expresses an atomic ratio presentation, and are $0.1 \leq b \leq 0.5$ and $3 < x \leq 4$.

[0089] In the above-mentioned formula (I), the mixture section becomes is it hard to be formed that a is said under range, and high saturation magnetization is not obtained.

When a has exceeded said range, T in a magnet particle becomes superfluous to stoichiometric composition after mixture section formation, and a high remanence ratio is not obtained.

[0090] In the above-mentioned formula (II), the mixture section becomes is it hard to be formed that b is said under range, and high saturation magnetization is not obtained.

when b has exceeded said range, R in a magnet particle is superfluous to stoichiometric composition after mixture section formation -- becoming -- for example, $SmFe_3$ etc. -- a compound generates and a high remanence ratio is not obtained.

[0091] When the magnet particle which has the presentation expressed with the above-mentioned formula (I) is used, in an enveloping layer, T is mainly spread. Moreover, when the magnet particle which has the presentation expressed with the above-mentioned formula (II) is used, in an enveloping layer, R is mainly spread.

[0092] What is necessary is for there to be especially no limit in the approach of forming an enveloping layer in an enveloping layer and the mixture section formation approach magnet particle front face, and just to choose it as it suitably according to the quality of the material of an enveloping layer etc.

[0093] For example, an enveloping layer can be formed by various vapor growth, such as PVD, such as CVD methods, such as Heat CVD and plasma CVD, and vacuum evaporation, a spatter, ion plating.

[0094] Its step coverage is high, and since a CVD method can form the enveloping layer of almost uniform thickness in a magnet particle all front face, it is [among these] desirable. Since an enveloping layer is formed heating a magnet particle when using Heat CVD especially, by choosing suitably the conditions at the time of enveloping layer formation, an enveloping layer configuration element and a magnet particle configuration element are diffused mutually, and the above-mentioned mixture section can be formed easily. Moreover, for example, a magnet particle is laid on the heated dish object, and if Heat CVD is performed vibrating said dish object or making it rotate, the enveloping layer of homogeneity and uniform thickness can be mostly formed in a magnet particle front face.

[0095] When forming an enveloping layer with Heat CVD, metal soap, such as various

alkoxides, such as a zinc alkoxide, and zinc stearate, etc. can be used that what is necessary is just to use various organic metals as material gas.

[0096] An enveloping layer can also be formed with mechanical energy. For example, the enveloping layer raw material particle and magnet particle containing an enveloping layer configuration element are mixed, and mechanical energy is given and united with these particles. At this time, mechanical energy is given so that the magnetic properties of a magnet particle may not be destroyed at least.

[0097] Thus, as an approach of giving mechanical energy, control and the activity of covering conditions are easy, moreover homogeneity and the continuation film of uniform thickness can be formed, it is a point with easy control of thickness, and a mechano fusion is desirable.

[0098] In this specification, mechano fusions are mechanical energy and the technique of applying especially mechanical stress and making a mechanochemical reaction causing, between the material particles from which plurality differs. As equipment which impresses such mechanical stress, there is a particulate matter processor which is indicated by JP,63-42728,A etc., for example, and, specifically, the mechano fusion system by Hosokawa Micron CORP., the Nara machine factory hybridization system, etc. are suitable.

[0099] An example of mechano fusion covering equipment is shown in drawing 1 . While mechano fusion covering equipment 7 carries out high-speed rotation of the casing 8 which put in fine particles and forms a powder bed 6 in the inner skin 81 in drawing 1 , they are a scraper 91 and the thing which it writes and relative rotation of the piece 95 of picking is carried out with casing 8, and applies compression and friction to a powder bed 6 by the scraper 91, writes coincidence, writes with the inner skin 81 of casing 8, and performs picking, distribution, and stirring by the piece 95 of picking by it.

[0100] Although what is necessary is just to set up suitably the various conditions in the case of a mechano fusion according to the configuration of an enveloping layer made into a presentation and the purpose of an enveloping layer raw material particle, for mixing time, the rotational frequency of about 20 - 40 minutes and casing 8 is 800 - 2000rpm, for example with above equipment. Extent and temperature are made into about 15-70 degrees C, and should just make other conditions the usual thing. Moreover, the mean particle diameter of an enveloping layer raw material particle is 0.5-10 micrometers. Considering as extent is desirable.

[0101] By choosing various conditions suitably in such a mechano fusion, it is possible to form the mixture section with enveloping layer formation.

[0102] Moreover, an enveloping layer can also be formed with liquid phase plating. What is necessary is just to use various kinds of electroplating, nonelectrolytic plating, etc. as liquid phase plating.

[0103] In addition, when an enveloping layer is formed by the above-mentioned all directions method, a magnet particle may condense, but when applying to a resin BONDIDDO magnet, two or more magnet particles may exist in an enveloping layer that what is necessary is just to crack if needed.

[0104] Even if it uses the approach of grinding the metal BONDIDDO magnet with which the magnet particle is distributed into the binder of a metal besides the approach of forming a direct enveloping layer in a magnet particle like the approach mentioned above, the magnet particle which has an enveloping layer can be manufactured. In this

case, a binder serves as an enveloping layer.

[0105] There is especially no limit in the manufacture approach of the metal BONDIDDO magnet ground. For example, if it heat-treats after mixing and fabricating the powder of the binder which consists of magnet powder which consists of a magnet particle, and a binder particle, a magnet particle can be combined with a binder and a metal BONDIDDO magnet will be obtained.

[0106] When using this approach, 550 degrees C or less and the desirable binder which can combine a magnet particle below 500 degrees C are used. Moreover, especially the mean particle diameter of the powder of a binder is 0.5-30 micrometers, in order to mix with magnet powder to homogeneity, although not limited. Considering as extent is desirable. What is necessary is for there to be especially no limit also in a mixed means, for example, just to use a RAIKAI machine etc.

[0107] Since a uniform enveloping layer becomes is hard to be obtained when the content of the powder of a binder was too low, and a moldability worsens and grinds, and an enveloping layer becomes thick too much when content was too high and it grinds although especially the content of the powder of the binder in the mixture of magnet powder and the powder of a binder is not limited, it is usually desirable to consider as two to 25 volume %. Although especially a shaping means is not limited, compression shaping is usually performed. Although there is especially no limit in the pressure at the time of shaping, it is usually 0.2 - 16 t/cm². It is extent.

[0108] In addition, in order to grind and use a metal BONDIDDO magnet in such a case, it is not necessary to give an anisotropy to a metal BONDIDDO magnet but, and when the pulverized powder which contains two or more magnet particles in an enveloping layer is obtained, it is desirable that the direction of an easy axis of the magnet particle of these plurality is carrying out orientation. Thus, what is necessary is just to perform the above-mentioned shaping all over a magnetic field, in order to carry out orientation.

[0109] 550 degrees C or less of heat treatment temperature for combining a magnet particle with a binder are preferably made into 500 degrees C or less. If heat treatment temperature exceeds 550 degrees C, magnet powder will decompose, N will be emitted, and magnetic properties fall extremely. Although what is necessary is just to choose suitably according to the melting point of a binder so that there may be especially no limit and required viscosity may be obtained if heat treatment temperature is 550 degrees C or less, when the binder fused at less than 150 degrees C is used, sufficient thermal stability is not obtained practical. Moreover, as for the temperature holding time in the case of heat treatment, it is desirable to carry out for 10 minutes to about 5 hours. Although especially a heat treatment means is not limited, a means to heat while pressurizing is desirable, for example, a hotpress, plasma activated sintering (PAS), etc. are desirable.

[0110] In addition, in case a magnet particle is combined with a binder, when using pressurization heating means, such as a hotpress, whether heat treatment temperature is below the melting point of a binder or the binder is not in the melting condition, it is possible to form a metal BONDIDDO magnet.

[0111] It cools after heat treatment. In addition, if it cools all over a magnetic field, anisotropy-ization by the above-mentioned shaping among a magnetic field can be kept good.

[0112] In this approach, the mixture section is formed at the time of heat treatment at the time of combining a magnet particle with a binder, and cooling. What is necessary is just

to control suitably heat treatment, and the temperature in the case of cooling and its temporal response, in order to control a presentation and thickness of the mixture section and to acquire high coercive force.

[0113] Moreover, in case a metal BONDIDDO magnet is manufactured, you may fabricate with casting. When using casting, the fluid with which magnet powder was distributed in the molten metal-like binder is fabricated by casting. There is especially no limit in the approach of producing said fluid. For example, after using the approach of fusing a binder and considering as the shape of a molten metal, and throwing in magnet powder in this and carrying out stirring mixing or mixing the powder and magnet powder of a binder, the approach of heating and fusing a binder may be used.

[0114] When using the approach of throwing in magnet powder in a molten metal-like binder, the approach of stirring by the impeller of the quality of the materials (stainless steel etc.) which especially a limit does not have in the means which carries out stirring mixing of magnet powder and the binder, for example, does not react with a binder etc. can be used.

[0115] Since a uniform enveloping layer becomes is hard to be obtained when the content of a binder was too low, and a moldability worsens and grinds, and an enveloping layer becomes thick too much when content was too high and it grinds although especially the content of the binder in a fluid is not limited, it is usually desirable to make content of a binder into ten to 40 volume %.

[0116] Moreover, some binders may be removed after producing the above-mentioned fluid if needed. In order to distribute magnet powder to homogeneity in a binder, the binder more than a constant rate is needed, but since a high fluidity is not needed at the time of shaping when manufacturing the metal BONDIDDO magnet of comparatively simple configurations, such as tabular, the amount of binders is good at least. In using for resin BONDIDDO magnet manufacture, since the configurations of a metal BONDIDDO magnet may be massive [simple] and tabular, after distributing using sufficient quantity of a binder, even if they remove some binders, they can be fabricated, and, thereby, can make thickness of an enveloping layer thin. If thickness of an enveloping layer can be made thin, in case a resin BONDIDDO magnet is formed, the filling factor of a magnet particle can be made high, and, moreover, a moldability will not fall. As an approach of removing some binders, filtration, centrifugal separation, etc. are desirable and may use the approach of heating under reduced pressure and evaporating a binder, for example.

[0117] Although it is cooled in mold and solidified, since the fluid which consists of a molten metal-like binder and magnet powder can carry out orientation of the easy axis of a magnet particle and can obtain an anisotropy metal BONDIDDO magnet if it is made to solidify all over a magnetic field when the temperature which a binder solidifies is below the Curie temperature of magnet powder, as described above, when two or more magnet particles contain in an enveloping layer, improvement in magnetic properties is possible for it.

[0118] 550 degrees C or less of temperature of the fluid at the time of distributing and casting are preferably made into 500 degrees C or less. If the temperature of a fluid exceeds 550 degrees C, magnet powder will decompose, N will be emitted and magnetic properties will fall extremely. Although what is necessary is just to choose suitably according to the melting point of a binder so that the viscosity which especially a limit does not have and is needed for casting may be obtained if the temperature of a fluid is

550 degrees C or less, when the binder fused at less than 150 degrees C is used, sufficient thermal stability is not obtained practical.

[0119] In addition, the mixture section by the counter diffusion of a magnet particle configuration element and a binder configuration element can be formed by choosing suitably the conditions at the time of distributing magnet powder in a molten metal-like binder, and the time of casting and cooling.

[0120] What is necessary is for there to be especially no limit in the approach of grinding the metal BONDIDDO magnet manufactured by these approaches, for example, for a disc mill, attritor, etc. just to grind. The magnet particle which has a metal binder as an enveloping layer is obtained by grinding. In addition, although it is desirable to grind so that one magnet particle may be contained in an enveloping layer, as mentioned above, two or more magnet particles may be contained.

[0121] When the desirable mixture section is not obtained by various kinds of above-mentioned enveloping layer formation approaches, it is possible to form the mixture section or to control a presentation and thickness of the mixture section by heat-treating to the magnet particle which has an enveloping layer. Moreover, by the approach using a metal BONDIDDO magnet, such heat treatment may be performed to the metal BONDIDDO magnet before grinding.

[0122] Although what is necessary is just to choose suitably conditions in which there is especially no limit in the retention temperature and the temperature holding time in the case of such heat treatment, and the mixture section effective in the improvement in magnetic properties is formed, it is usually 10 minutes - about 5 hours at 250-470 degrees C.

[0123] In this invention, a part of enveloping layer may be removed after enveloping layer formation if needed. For example, when an enveloping layer is constituted from Zn, in the mixture section, it is Zn₇ Fe₃. Although contained, it is Zn and Zn₇ Fe₃. It is nonmagnetic. And since an enveloping layer should just have the operation which restores the surface discontinuity of a magnet particle as mentioned above, if the enveloping layer of the field exceeding the thickness needed for the surface making good of a magnet particle is removed, it will become possible to raise magnetic properties further, with the improvement effectiveness in coercive force maintained. Since an enveloping layer tends to become thick when using the approach of grinding a metal BONDIDDO magnet among the enveloping layer formation approaches especially described above, this approach is effective.

[0124] Although especially the method of removing a part of enveloping layer is not limited, the approach of washing the magnet particle which has an enveloping layer with an alkaline solution or an acidic solution is desirable. For example, when an enveloping layer is constituted from Zn, since Zn is an amphoteric compound, it is easily dissolved in both an alkaline solution and an acidic solution. Zn₇ Fe₃ which is a mixture section constituent on the other hand It is hard to dissolve in these solutions. For this reason, only enveloping layers other than the mixture section are alternatively removable. Especially various conditions, such as pH, the temperature or washing time amount of the solution used for removal in part of an enveloping layer, and the washing approach, are not limited. Although what is necessary is just to define suitable conditions experimentally, it is 0.1-0.2 mols/l., for example. Na₂ CO₃ of extent If a solution is heated at about 50-70 degrees C, the magnet particle which has an enveloping layer in this solution is supplied

and it stirs for 10 minutes to about 4 hours It can leave the mixture section and most enveloping layers can be removed.

[0125] In addition, even when the mixture section is not formed, it is possible to remove as required [in a part of enveloping layer] by controlling dissolution time amount.

[0126] It distributes in a resin binder and let the magnet particle which has the enveloping layer which is the manufacture approach above of a resin BONDIDDO magnet, and was made and manufactured be a resin BONDIDDO magnet.

[0127] What is necessary is just to perform manufacture of a resin BONDIDDO magnet according to the usual approach. That is, after mixing first the magnet particle and resin binder which have an enveloping layer, it fabricates and heat-treats if needed.

[0128] Especially a limit may not be in the shaping approach and you may be any of the compression BONDIDDO magnet using compression shaping, and the injection BONDIDDO magnet using injection shaping.

[0129] What is necessary is for there to be especially no limit in the binder to be used, and just to use the various resin used for a well-known resin BONDIDDO magnet. For example, in the case of an injection BONDIDDO magnet, various thermoplastics, such as polyamide resin, should just be used for various thermosetting resin, such as an epoxy resin with which various curing agents were used in the case of the compression BONDIDDO magnet, again. In addition, especially a limit will be in the condition of the binder at the time of mixing.

[0130] There is especially no limit in the mixed approach of a magnet particle and a binder, and any, such as the method form mixer of a level rotary drum type mixer and erection, an end-fire array duplex cone mold mixer, a V shaped rotary mixer, a **** mixer, a whorl mixer, a ribbonmixer, and an impact rotation mixer, may be used. What is necessary is for there to be especially no limit in the conditions of compression shaping or injection shaping, and just to choose it as them from well-known conditions suitably.

[0131] In addition, in addition to the above-mentioned magnet particle and the above-mentioned binder, to the resin BONDIDDO magnet, lubricant, the coupling agent, the plasticizer, the antioxidant, etc. may contain if needed.

[0132] What is necessary is just to produce a metal BONDIDDO magnet by the same approach as the time of the above-mentioned enveloping layer formation, when applying the <metal BONDIDDO magnet> above-mentioned magnet particle to a metal BONDIDDO magnet.

[0133]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is given.

[0134] [Example 1]

<Manufacture of an alloy particle> [0135] First, the hardener ingot was produced by high-frequency induction heating. The hardener ingot had the crystal grain of the rhombohedral structure of Th₂ Zn₁₇ mold, and the diameter of average crystal grain was about 200 micrometers. In addition, the crystal structure was checked with the X-ray diffraction method.

[0136] Next, solution treatment was performed to the hardener ingot. Solution treatment was performed at 1150 degrees C in Ar gas ambient atmosphere for 16 hours.

[0137] after solution treatment and a hardener ingot -- mean particle diameter of 20 micrometers up to -- it ground and considered as the alloy particle.

[0138] Nitriding treatment was performed to <manufacture of a nitriding particle>, next

an alloy particle, and the nitriding particle was manufactured. Nitriding treatment is N₂. It carried out by heat-treating at 450 degrees C in a gas ambient atmosphere for 8 hours. [0139] The jet mill using the <manufacture of magnet particle> fluid bed grinds a nitriding particle, and it is the mean particle diameter of 2 micrometers. It considered as the magnet particle sample. Each sample which changes the presentation of a particle and the temperature of the air current for grinding, and is shown in the following table 1 was manufactured. That to which the classification means is attached was used for the jet mill. In addition, the subsieve sizer of the Fischer company was used for measurement of mean particle diameter. Nitrogen gas is used for the gas for grinding, and it is gas pressure 7 kgf/cm². It was used.

[0140] The throughput of the jet mill in the case of each sample manufacture was measured. For a throughput, grinding initiation to mean particle diameter is 2 micrometers. It expressed with the amount of recovery per unit time amount until it becomes.

[0141] After enclosing each sample into resin, resin was cut and ground and the scanning electron microscope photograph of a cross section was taken. It asked for the standard deviation sigma of magnet particle diameter by the approach mentioned above using the acquired photograph. The measurement particle number was made into 300 pieces about each sample. Moreover, this photograph is used and it is the particle diameter of 10 micrometers. The ratio of the above coarse grain was computed.

[0142] Furthermore, coercive force of these samples iHc And Hk It measured. Hk It is external magnetic field reinforcement in case the flux density in the 2nd quadrant of the magnetic hysteresis loop turns into 90% of a residual magnetic flux density, and it becomes such a high value and a high energy product is obtained that the coercive force of each magnet particle has gathered (i.e., so that particle diameter has gathered). In addition, magnetic properties carried out orientation of the magnet powder, and measured it by VSM.

[0143] These results are shown in Table 1. In addition, the Curie temperature of each sample shown in Table 1 was 450-465 degrees C.

[0144]

[Table 1]

表 1

サンプル No.	組 成 (原子比)	気流 温度 (℃)	処理 能力 (g/min)	粗粒の 比率 (wt%)	iHc (kOe)	Hk (kOe)	粒子径の 標準偏差 (μm)
1	9.05Sm-75.95Fe-15N	450	250	0.5	12.5	7.5	0.4
2 (比較)	9.05Sm-75.95Fe-15N	25	60	5	11.5	3.5	3.5
3	8.95Sm-76.05Fe-15N	450	230	1	13.5	7.0	0.6
4 (比較)	8.95Sm-76.05Fe-15N	25	40	12	12.8	3.8	3.0

[0145] As shown in Table 1, compared with the sample ground using the gas of a room temperature, the efficiency of comminution by the jet mill is high, and since the ratio of

coarse grain is low, magnetic properties are high with the sample ground using elevated-temperature gas.

[0146] In addition, the nitrogen air current of a jet mill was changed to Ar air current, and when others manufactured the magnet particle like the above, in order to obtain the magnet particle of an equivalent nitrogen content, they needed to lengthen time amount of a nitriding process 20%.

[0147] Sample No.2 manufactured in the [example 2] example 1 were classified by the cyclone classifier. The temperature of the gas introduced into a cyclone classifier is changed as shown in the following table 2, a classification is performed, and the mean particle diameter by the side of fines and coarse powder is measured about each ****, and they are iHc by the side of fines, and Hk. And the standard deviation sigma of magnet particle diameter was measured. A result is shown in Table 2. In addition, the classification was performed on conditions from which a fines and coarse powder side serves as this weight mostly.

[0148]

[Table 2]

表 2

ケース No.	ガス温度 (℃)	平均粒子径 (μm)		微粉側の磁気特性		粒子径の 標準偏差 (μm)
		微粉側	粗粉側	iHc (kOe)	Hk (kOe)	
1	400	0.80	4.2	15.0	8.0	0.7
2	450	0.78	4.5	15.8	8.0	0.6
3 (比較)	25	1.92	2.05	11.5	4.0	3.0

[0149] As shown in Table 2, when it classifies by hot gas, separation with fines and coarse powder becomes good, and very good magnetic properties are acquired at the fines side. On the other hand, when the gas of a room temperature is used, it turns out that it is hardly classified.

[0150] Mean particle diameter of 2 micrometers which carries out dry grinding of the nitriding particle manufactured in the [example 3] example 1 by attritor, and is shown in Table 3 It considered as the magnet particle sample. The heater was installed in the container periphery of attritor and the temperature of an internal particle was controlled. The temperature of the container in the case of each sample manufacture, the time amount which grinding took, and particle diameter of 10 micrometers The ratio of the above coarse grain, iHc, and Hk And the standard deviation of particle diameter is shown in Table 3.

[0151]

[Table 3]

表 3

サンプル No.	組 成 (原子比)	容器 温度 (°C)	粉碎 時間 (hr)	粗粒の 比率 (wt%)	iHc (kOe)	Hk (kOe)	粒子径の 標準偏差 (μ m)
5	9.05Sm-75.95Fe-15N	400	0.70	0.75	14.2	6.5	0.3
6 (比較)	9.05Sm-75.95Fe-15N	25	2.50	11	13.0	2.5	2.1
7	8.95Sm-76.05Fe-15N	350	0.75	0.5	13.8	6.3	0.8
8 (比較)	8.95Sm-76.05Fe-15N	25	3.0	7	12.5	1.5	4.0

[0152] As shown in Table 3, when a container is heated, the efficiency of comminution becomes high, and the ratio of coarse grain becomes low, and good magnetic properties are acquired.

[0153] [Example 4]

The resin BONDIDDO magnet was produced using the magnet particle sample manufactured in the <manufacture of resin BONDIDDO magnet> example 1.

[0154] First, the powder of an epoxy resin was dissolved in the organic solvent, further, the magnet particle was supplied in said organic solvent, and was stirred, and it considered as the slurry. This slurry was dried with the spray dryer and the magnet particle was covered with the epoxy resin. Specifically, said slurry was dried with the nitrogen gas of the flow rate of 50m³/10min to discharge and said slurry 1kg in the nitrogen gas injected by the pressure of 8 kgf/cm².

[0155] Subsequently, compression shaping of the magnet particle was carried out, heat curing was performed further, and the resin BONDIDDO magnet was obtained.

[0156] When coercive force was measured about these resin BONDIDDO magnets, the coercive force according to the used magnet particle was shown.

[0157] <Formation of an enveloping layer> [0158] Mechanofusion method mean particle diameter of 1.2 micrometers The magnet powder which consists of the enveloping layer raw material powder and each above-mentioned magnet particle which consist of a Zn particle was mixed, the enveloping layer raw material particle and the magnet particle were united by the mechanofusion method, and the enveloping layer was formed in the magnet particle front face. The mechano fusion system by Hosokawa Micron CORP. performed the mechano fusion, and the conditions in that case were made into casing rotational frequency 1500rpm and processing-time 40 minutes.

[0159] The enveloping layer was formed in the above-mentioned magnet particle front face with the heat CVD method, using a zinc alkoxide as heat CVD method material gas. On the occasion of CVD, magnet powder was laid on the heated dished object, and magnet powder was heated equally, giving vibration to this dished object. Temperature of magnet powder was made into 200 degrees C.

[0160] Grinding mean particle diameter of 15 micrometers of a metal BONDIDDO magnet The mixture of the powder of a binder and the above-mentioned magnet particle was produced with the RAIKAI machine made from cemented carbide. Content of the powder of the binder in mixture was made into 12.5 volume % at the binder using Zn

(melting point of 419 degrees C). Compression shaping of the mixture was carried out and pressurization heat treatment of the acquired Plastic solid was carried out with the hotpress. For 1 hour and retention temperature, 450 degrees C and a pressurization pressure are [the press time in the case of a hotpress] 2 8t/cm. It carried out. In addition, the hotpress was performed in the nitrogen gas stream of one atmospheric pressure.

[0161] After the hotpress, it cooled and the metal BONDIDDO magnet was obtained. The disc mill ground this metal BONDIDDO magnet, and the magnet particle which has an enveloping layer was obtained. In addition, some pulverized powders had become the configuration in which the enveloping layer surrounded the perimeter of about ten or less condensed magnet particles.

[0162] Moreover, after metal BONDIDDO magnet grinding and 70-degree C Na_2CO_3 0.5 mol/l The magnet particle which was immersed in the solution and carried out dissolution removal of a part of enveloping layer was produced.

[0163] It heat-treated to the magnet particle in nitrogen-gas-atmosphere mind after enveloping layer formation by the describing [above] all directions method. Heat treatment was performed at 450 degrees C for 1 hour.

[0164] the place which investigated the class of compound which performs an X diffraction to the magnet particle in which the enveloping layer was formed, after heat treatment, and is contained in the mixture section -- SmN , $\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$, Fe_2N , and Fe_3Zn_7 etc. -- it was checked.

[0165] The resin BONDIDDO magnet was produced like the above using the magnet particle in which the enveloping layer was formed. About these resin BONDIDDO magnets, when coercive force was measured, coercive force improved to each above-mentioned BONDIDDO magnet.

[0166] Moreover, when the magnet particle which has an enveloping layer by the describing [above] all directions method, using Sn as an enveloping layer component was produced and it measured by EPMA like the above, existence of the mixture section was checked. Moreover, in the mixture section, it is FeSn_2 as a result of an X diffraction. Existence was checked.

[0167] In addition, it is Tc when a part of Fe of a magnet particle is permuted by Co in each above-mentioned example. A rise and 4piIs In an improvement row iHc The slight fall was accepted.

[0168]

[Effect of the Invention] According to this invention, condensation of a magnet particle can be prevented in the case of pulverizing in a magnet particle production process, or a classification. For this reason, the magnet particle to which it could pulverize very efficiently and the path was equal is obtained.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. five to 15 atom %, and N -- 0.5 - 25 atom % content -- carrying out -- the remainder -- T (however, T is Fe, or Fe and Co --) it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet,

carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle. The manufacture approach of the magnet characterized by having the nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, and keeping the temperature of said magnet particle at 300-650 degrees C in the case of the classification after pulverizing of said nitriding particle, and/or pulverizing.

[Claim 2] R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements) Sm is included as an essential element. 0.5-25 atom % content of five to 15 atom % and N is done, and the remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.). it is -- with the coarse-grinding process which is the approach of manufacturing a magnet, carries out coarse grinding of the hardener containing R and T, and obtains an alloy particle. It has the nitriding process which performs nitriding treatment to an alloy particle and obtains a nitriding particle, and the pulverizing process which pulverizes said nitriding particle and obtains a magnet particle, and is Tc about the Curie temperature of said magnet particle. When it carries out, The manufacture approach of the magnet characterized by keeping the temperature of said magnet particle at less than [$T_c + 60$ degree C] in the case of the classification after pulverizing of said nitriding particle, and/or pulverizing.

[Claim 3] The manufacture approach of a magnet according to claim 1 or 2 of having the process which forms a metaled enveloping layer in a part of front face [at least] of said magnet particle.

[Claim 4] The manufacture approach of a magnet according to claim 1 to 3 of having the process which distributes said magnet particle in resin or a metal binder, and produces a BONDIDDO magnet.

[Claim 5] It is the BONDIDDO magnet with which it carried out and the magnet particle whose remainder is T (however, T is Fe, or Fe and Co.) was distributed in the binder 0.5-25 atom % content about five to 15 atom %, and N in R (however, R is one or more sorts of elements chosen from rare earth elements, and contains Sm as an essential element.), and the standard deviation of the particle diameter of a magnet particle is 1.0 micrometers. BONDIDDO magnet characterized by being the following.

[Claim 6] The BONDIDDO magnet according to claim 5 with which said magnet particle is manufactured by the approach according to claim 1 to 4.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-175022

(43) 公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D	7325-4K		
H 0 1 F 1/08	A	7371-5E		
		7371-5E	H 0 1 F 1/04	A

審査請求 未請求 請求項の数6(全13頁)

(21) 出願番号	特願平3-355308	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)12月20日	(72) 発明者	福野 亮 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	石坂 力 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	米山 哲人 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 磁石の製造方法およびボンディッド磁石

(57) 【要約】

【構成】 R (ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)、NおよびT (ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。) を含有する磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粉砕して合金粒子を得、これに窒化処理を施して窒化粒子を得、これを粉砕して磁石粒子を得る工程を有し、窒化粒子の粉砕および/または粉砕後の分級の際に、磁石粒子の温度を300~650℃に保つ。

【効果】 磁石粒子製造工程における微粉砕や分級の際に、磁石粒子の凝集が防げる。このため、径の揃った磁気特性の高い磁石粒子が得られる。また、微粉砕を極めて効率的に行なうことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有し、前記窒化粒子の微粉碎および／または微粉碎後の分級の際に、前記磁石粒子の温度を300～650℃に保つことを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項2】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有し、前記磁石粒子のキュリー温度をTcとしたとき、前記窒化粒子の微粉碎および／または微粉碎後の分級の際に、前記磁石粒子の温度をTc±60℃以内に保つことを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項3】 前記磁石粒子の表面の少なくとも一部に金属の被覆層を形成する工程を有する請求項1または2に記載の磁石の製造方法。

【請求項4】 前記磁石粒子を樹脂または金属バインダ中に分散してボンディッド磁石を作製する工程を有する請求項1ないし3のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項5】 R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）である磁石粒子がバインダ中に分散されたボンディッド磁石であって、

磁石粒子の粒子径の標準偏差が1.0μm以下であることを特徴とするボンディッド磁石。

【請求項6】 前記磁石粒子が、請求項1ないし4のいずれかに記載の方法により製造されたものである請求項5に記載のボンディッド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、Sm-Fe-N系磁石を製造する方法およびボンディッド磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】高性能希土類磁石としては、Sm-Co系磁石やNd-Fe-B系磁石が知られているが、近

年、新規な希土類磁石の開発が盛んに行なわれている。

【0003】例えば、Sm₂Fe₁₇N_{2.3}とNとの化合物であるSm₂Fe₁₇N_{2.3}付近の組成で、4πIs=15.4kG、Tc=470℃、Ha=14Tの基本物性が得られること、Znをバインダとする金属ボンディッド磁石として10.5MG0eの(BH)_{max}が得られること、また、Sm₂Fe₁₇金属間化合物へのNの導入により、キュリー温度が大幅に向上して熱安定性が改良されたことが報告されている(PaperNo.S1.3 at the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys, Pittsburgh, PA, October 25, 1990. (Proceedings Book: Carnegie Mellon University, Mellon Institute, Pittsburgh, PA 15213, USA))。

【0004】この報告では、Sm₂Fe₁₇N_{2.3}の粉末をZn粉末と混合してコールドプレスした場合、μ₀Hc=0.2T(iHc=2kG)であるが、さらに磁場プレスしてZnの融点付近の温度で熱処理して金属ボンディッド磁石とした場合、μ₀Hc=0.6T(iHc=6kG)が得られている。

【0005】上記報告の金属ボンディッド磁石に用いられている磁石粒子は、ほぼ単結晶粒子となる程度の粒径を有し、保磁力発生機構はニュークリエーションタイプである。このため、磁気特性が粒子の表面状態の影響を受け易い。すなわち、粉碎時の機械的衝撃や粒子の酸化等により磁石粒子表面には微小突起等の欠陥が生じ、磁化方向と反対側に磁界が印加されたときに前記欠陥が逆磁区発生の核となって粒内に磁壁が発生するが、ニュークリエーションタイプの磁石では結晶粒内に磁壁のピンニングサイトがないため容易に磁壁移動が起こるので、保磁力は低い。上記報告では、金属ボンディッド磁石とする際に、熔融した高温のバインダに磁石粒子を接触させ、これにより磁石粒子の表面粗さを減少させて磁壁の発生を抑制し、高い保磁力を得ていると考えられる。

【0006】しかし、金属ボンディッド磁石は、樹脂バインダを用いた樹脂ボンディッド磁石に比べ成形性に劣り、また、比重が大きいため、適用分野が限定されてしまう。

【0007】また、Sm₂Fe₁₇磁石の(BH)_{max}の理論値である約59MG0eから予測されるボンディッド磁石の(BH)_{max}が約40MG0eであるのに比べ、上記報告に示される金属ボンディッド磁石の(BH)_{max}は低く、特に保磁力が低い。

【0008】このような事情から、本発明者らは先に、R（ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。）、NおよびT（ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。）を含有し、表面に金属の被覆層が形成されている磁石粒子からなる磁石粉末と、この磁石粉末を樹脂バインダ中に分散した樹脂ボンディッド磁石とを提案してお

3

り(特願平3-139640号)、金属ボンディッド磁石と同様に保磁力が高く、しかも金属ボンディッド磁石に比べ成形性が良好な樹脂ボンディッド磁石が得られることを開示している。また、磁石粒子周囲の被覆層の少なくとも一部に、磁石粒子構成元素を含む混在部を形成した場合、磁石粒子表面の欠陥が良好に修復されるため極めて高い保磁力が得られる旨を開示している。

【0009】また、本発明者らは、上記提案と同様な混在部を有する金属ボンディッド磁石も提案している(特願平3-139641号、同3-139642号)。

【0010】Sm-Fe-N系の各種磁石の製造に用いられる磁石粒子は、母合金インゴットを粗粉碎し、次いで窒化処理を施した後、微粉碎することにより製造される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】Sm-Fe-N系磁石では、単磁区となるような粒子径において高保磁力が得られるので、微粉碎工程では粒子径1 μ m前後まで粉碎される。しかし、微粉碎により得られる粒子は径が極めて小さく、しかも磁化および保磁力が発生しているため、強力な凝集が生じてしまう。

【0012】このため、微粉碎を効率的に行なうことができず、また、粒子径が揃わないので粒度分布が広がってしまう。例えば、ジェットミルでは分級と粉碎とを同時に行なうが、磁化および保磁力をもった微粒子が粗大粒子に付着して分級されず、さらに細かく粉碎されてしまう。また、凝集のために効率的な粉碎ができず、粉碎に要する時間が長くなると共に粗大粒子の割合が多くなってしまう。しかも、凝集のために分級が不可能である。

【0013】粒度分布の広い磁石粉末では、磁石粒子個々の保磁力が揃わないため、Hkが低くなってしまう。Hkとは、磁気ヒステリシスループの第2象限における磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度であり、Hkが低いと高いエネルギー積が得られない。

【0014】本発明はこのような事情からなされたものであり、Sm、FeおよびNを含有する磁石を製造する際に、微粉碎時や微粉碎後の分級時における粒子の凝集を抑えることにより、粒子径の揃った磁石粉末を得ることを目的とし、また、粒子径の揃った磁石粉末を含有するHkの高いボンディッド磁石を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

【0016】このような目的は、下記(1)～(6)の本発明により達成される。

(1) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部が

4

T(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有し、前記窒化粒子の微粉碎および/または微粉碎後の分級の際に、前記磁石粒子の温度を300～650℃に保つことを特徴とする磁石の製造方法。

【0017】(2) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石を製造する方法であって、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有し、前記磁石粒子のキュリー温度をTcとしたとき、前記窒化粒子の微粉碎および/または微粉碎後の分級の際に、前記磁石粒子の温度をTc \pm 60℃以内に保つことを特徴とする磁石の製造方法。

【0018】(3) 前記磁石粒子の表面の少なくとも一部に金属の被覆層を形成する工程を有する上記(1)または(2)に記載の磁石の製造方法。

【0019】(4) 前記磁石粒子を樹脂または金属バインダ中に分散してボンディッド磁石を作製する工程を有する上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【0020】(5) R(ただし、Rは希土類元素から選択される1種以上の元素であり、Smを必須元素として含む。)を5～15原子%、Nを0.5～25原子%含有し、残部がT(ただし、TはFe、またはFeおよびCoである。)である磁石粒子がバインダ中に分散されたボンディッド磁石であって、磁石粒子の粒子径の標準偏差が1.0 μ m以下であることを特徴とするボンディッド磁石。

【0021】(6) 前記磁石粒子が、上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の方法により製造されたものである上記(5)に記載のボンディッド磁石。

【0022】

【作用】本発明では、窒化後、微粉碎する際および/または分級する際に、磁石粒子の温度をキュリー温度付近から窒素の放出温度までの間に保つ。これにより、磁石粒子の磁化および保磁力が極めて小さくなるか、あるいは消失するので、微粉碎や分級の際に磁石粒子の凝集が防止され、微粉碎後や分級後の粒子径が揃い、高い磁気特性が得られる。また、凝集が防止されるため、粉碎効率が高くなる。

【0023】本発明により製造される磁石粒子は、Sm、(Fe、Co)₁₇系の合金粒子に窒素(N)を含有させたものである。この磁石粒子はNを含有するためキュ

り温度が高く、熱安定性に優れる。また、Nを含有することにより高い飽和磁化が得られ、異方性エネルギーも向上して高い保磁力が得られる。磁気特性の向上は、Nが結晶格子の特定位置に侵入型の固溶をすることにより、Fe原子同士の距離や、Fe原子と希土類金属原子との距離が最適化されるためであると考えられる。

【0024】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

【0025】＜磁石組成＞本発明により製造される磁石に含まれる磁石粒子は、R、NおよびTを含有する。

【0026】Rは、Sm単独、あるいはSmおよびその他の希土類元素の1種以上である。Sm以外の希土類元素としては、例えばY、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等が挙げられる。Sm以外の希土類元素が多すぎると結晶磁気異方性が低下するため、Sm以外の希土類元素はRの70%以下とすることが好ましい。Rの含有率は、5～15原子%、好ましくは7～14原子%とする。Rの含有率が前記範囲未満であると保磁力 iH_c が低下し、前記範囲を超えると残留磁束密度Brが低下してしまう。

【0027】Nの含有率は、0.5～25原子%、好ましくは5～20原子%とする。本発明では、Nの一部に換えてCおよび/またはSiを含有する構成としてもよい。この場合、Nの含有率は0.5原子%以上であり、N、CおよびSiの合計含有率は25原子%以下である。Nの含有率が前記範囲未満となると、キュリー温度の上昇と飽和磁化の向上が不十分であり、N、CおよびSiの合計含有率が前記範囲を超えるとBrが低下する。Nの一部に換えて含有されるCおよび/またはSiは、飽和磁化、保磁力およびキュリー温度向上効果を示す。CおよびSiの合計含有率の下限は特にないが、合計含有率が0.25原子%以上であれば、前記した効果は十分に発揮される。

【0028】なお、磁石のキュリー温度は組成によって異なり、Coの含有量が多い場合には高くなるが、430～650℃程度である。

【0029】TはFe、またはFeおよびCoであり、T中のFeの含有率は20原子%以上、特に30原子%以上であることが好ましい。T中のFeの含有率が前記範囲未満となるとBrが低下する。なお、T中のFe含有率の上限は特にないが、80原子%を超えるとBrが低下する傾向にある。

【0030】磁石中には、Mn、Ni、Zn等の上記以外の元素が含有されていてもよい。これらの元素の含有率は3重量%以下とすることが好ましい。また、B、O、P、S等の元素が含有されていてもよいが、これらの元素の含有率は2重量%以下とすることが好ましい。

【0031】なお、磁石は、主としてTh₂Zn₁₇型の

菱面体晶系の結晶構造を有する。

【0032】＜製造方法＞本発明の製造方法は、RおよびTを含有する母合金を粗粉碎して合金粒子を得る粗粉碎工程と、合金粒子に窒化処理を施して窒化粒子を得る窒化工程と、前記窒化粒子を微粉碎して磁石粒子を得る微粉碎工程とを有する。

【0033】合金粒子の製造方法

各原料金属や合金を混合し、次いで混合物を溶解、鑄造することにより母合金インゴットを製造し、さらに母合金インゴットを粗粉碎して合金粒子を製造する。母合金インゴットの組成は、上記組成の磁石が得られるように適宜選択すればよい。

【0034】母合金インゴットの結晶粒径は特に限定されず、後述する微粉碎により単結晶粒子が得られるような寸法とすることが好ましい。

【0035】次に、必要に応じて母合金インゴットに溶体化処理を施す。溶体化処理は、異相を消してインゴットの均質性を向上させるために施される。溶体化処理の条件は特に限定されないが、通常、処理温度は900～1250℃、特に1000～1200℃、処理時間は0.5～60時間程度とすることが好ましい。なお、溶体化処理は種々の雰囲気中で行なうことができるが、不活性ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気、還元性雰囲気、真空中等で行なうことが好ましい。

【0036】次いで、母合金インゴットを粗粉碎して合金粒子とする。合金粒子の平均粒子径は特に限定されないが、十分な耐酸化性を得るためには、合金粒子の平均粒子径を好ましくは2μm以上、より好ましくは5μm以上、さらに好ましくは10μm以上とすることがよく、1000μm程度以下、特に200μm以下とすることが好ましい。

【0037】粉碎手段は特に限定されず、通常の各種粉砕機を用いればよい。

【0038】なお、本発明において平均粒子径とは、篩別により求められた重量平均粒子径D₅₀を意味する。重量平均粒子径D₅₀は、径の小さな粒子から重量を加算して、その合計重量が全粒子の合計重量の50%となったときの粒子径である。

【0039】窒化粒子の製造方法

次いで、合金粒子に窒化処理を施してNを固溶させ、窒化粒子とする。この窒化処理は窒素雰囲気中で合金粒子に熱処理を施すものであり、これにより合金粒子には窒素が吸収される。上記したようにNを固溶させるためには、窒化処理を下記の条件にて行なうことが好ましい。保持温度は400～700℃、特に450～650℃程度とすることが好ましい。温度保持時間は、0.5～200時間、特に2～100時間程度とすることが好ましい。

【0040】なお、母合金インゴットに水素を吸蔵させて粉砕またはクラックを生じさせ、さらに合金粒子を大

気にさらずことなく窒化処理工程に供すれば、粒子表面の酸化膜の発生を抑えることができるので、窒化処理の際に高い反応性が得られる。

【0041】また、合金に水素を吸蔵させることにより、合金中に微細なガス通路が形成され、続く窒化処理の際に、このガス通路を通して窒素が合金の深部まで侵入するため、Nを容易に固溶させることが可能となる。また、このため、寸法の大きな合金粒子を窒化することが可能となり、合金粒子や窒化粒子の耐酸化性を向上させることができる。例えば、表面までの距離が0.25mm以上、さらには5mm以上である領域が存在するような合金粒子であっても窒化することが可能となる。ただし、均質に窒化するためには、表面からの距離が15mmを超える部分が存在しないような寸法および形状の合金粒子を用いることが好ましい。

【0042】水素吸蔵処理は、水素ガス雰囲気中で熱処理することにより合金に水素を吸蔵させるものであり、このときの熱処理温度は350℃以下、特に100～300℃とすることが好ましく、温度保持時間は0.5～24時間、特に1～10時間とすることが好ましい。また、水素ガスの圧力は、0.1～10気圧、特に0.5～2気圧とすることが好ましい。

【0043】水素吸蔵の際の雰囲気は、水素ガスだけに限らず、水素ガスと不活性ガスとの混合雰囲気であってもよい。この場合の不活性ガスとしては、例えばHeまたはAr、あるいはこれらの混合ガスが好ましい。

【0044】窒化処理の前に水素吸蔵処理を行なった場合、窒化処理の際の保持温度を低くすることができ、350～650℃、特に400～550℃にて窒化が可能である。ただし、この際の温度は水素吸蔵処理の温度よりも高いことが好ましい。

【0045】なお、生産性を高くするために、水素吸蔵処理後、合金から水素を放出させずに続いて窒化処理を施すことが好ましい。この場合、合金中の水素は窒化処理の際の加熱により合金から放出されるので、窒化粒子中に水素は実質的に含まれず、水素含有率を上記した範囲内に収めることができる。

【0046】ただし、水素吸蔵処理後、合金から水素を放出させ、次いで窒化処理を施してもよい。この場合、水素を吸蔵している合金に減圧雰囲気中で熱処理を施すことにより、合金から水素を放出させることができる。この場合の熱処理温度は200～400℃とすることが好ましく、温度保持時間は0.5～2時間とすることが好ましい。また、圧力は 1×10^{-3} Torr以下、特に 1×10^{-3} Torr以下とすることが好ましく、Arガス雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0047】窒化粒子内の窒素原子分布を均一化するために、Ar雰囲気等の非酸化性雰囲気中で窒化粒子に熱処理を施すことが好ましい。この熱処理の際の温度は、合金粒子を窒化処理したときの温度よりも高くすること

が好ましい。具体的には、窒化処理時の温度よりも20℃以上高く、かつ分解反応が進行しないように700℃程度以下とすることが好ましい。また、窒素原子分布をより均一にするためには、表面からの距離が30μmを超える領域の存在しない窒化粒子を用いることが好ましい。このような条件で熱処理を施すことにより、表面の窒素原子濃度と中心の窒素原子濃度の比率が0.80程度以上である窒化粒子とすることができる。なお、窒化粒子中の窒素原子分布は、EPMA等により確認することができる。

【0048】磁石粒子は窒化粒子を粉碎して製造されるので、窒化粒子の窒素原子分布を均一化することにより、窒素含有量の揃った磁石粒子、すなわち、保磁力の揃った磁石粒子が得られ、その結果、角形比の高い磁石が実現する。

【0049】磁石粒子の製造方法

次に、窒化粒子を粉碎して、ほぼ単結晶の磁石粒子とする。

【0050】本発明では、窒化粒子の微粉碎および／または微粉碎後の分級の際に、磁化および保磁力が著しく小さくなるか消失するように磁石粒子を加熱する。このときの磁石粒子の温度は、通常、300～650℃、特に350～500℃程度とすることが好ましい。ただし、磁石粒子のキュリー温度 T_c は上記したように組成によって異なるので、磁石粒子の組成に応じ、好ましくは $T_c \pm 60^\circ\text{C}$ 以内でかつ窒素の分解反応が著しく進行しないような温度範囲に保つことが好ましい。

【0051】微粉碎手段は、磁石粒子の温度を上記範囲に保つことができるものであれば特に制限はなく、通常の各種粉碎機を用いればよいが、例えば、気流式粉碎機や、粉碎用媒体を利用する粉碎機などを好ましく用いることができる。

【0052】気流式粉碎機としてはジェットミルを用いることが好ましい。ジェットミルは一般的に、流動層を利用するジェットミル、渦流を利用するジェットミル、衝突板を用いるジェットミルなどに分類される。本発明では、これらのいずれを用いてもよいが、衝突板を利用するジェットミルでは高温の粒子が衝突板に付着しやすいので、好ましくはこれ以外のジェットミルを用いる。

【0053】気流式粉碎機を用いる場合、窒化粒子およびその粉碎物である磁石粒子を上記範囲の温度に保持できるような高温の気流を装置内に流す。粒子は微細であるため、速やかに気流と同じ温度まで昇温される。粉碎された粒子は高温に保持されて磁化と保磁力を失うか、あるいは磁化と保磁力が極めて低くなるため、粒子の凝集が防止され、粉碎が効率的に行なわれて径の揃った磁石粒子が短時間で得られる。ジェットミルでは、通常、装置内に分級手段が設けられており、粒子径が所定範囲より小さくなった粒子は装置外に回収され、粉碎が不十分な粒子は再び粉碎に供される。この分級の際に粒子の

凝集が生じないため、所定範囲まで小さくなった粒子は粗大粒子に付着することなく回収され、粒子径の揃いが良好となる。

【0054】粉砕用媒体を用いる粉砕機としては、アトライター（アトリションミル）やボールミル、振動ミル等が好ましい。これらの粉砕機では、被粉砕物をボール状や円柱状等の粉砕用媒体と共に容器中に封入し、容器を回転ないし振動させたり、容器中の攪拌羽根により粉砕用媒体および被粉砕物を攪拌することにより、粉砕を行なう。これらの粉砕機では、容器を外部から加熱して磁石粒子を上記範囲の温度に保持する構成とすることが好ましい。この加熱により、粒子の凝集が防止され、径の揃った磁石粒子が得られる。これらの粉砕機のうち、アトライターは容器を回転ないし振動させる必要がないので、容器の加熱が容易である。なお、これらの粉砕機では、通常、乾式粉砕を行なう。

【0055】また、本発明では、窒化粒子を加熱せずに微粉砕し、得られた磁石粒子を上記温度範囲に保持しながら分級してもよい。この場合も磁石粒子が凝集しないため、正確な分級が可能となる。用いる分級手段に特に制限はないが、磁石粒子の平均粒子径は上記のように極めて小さいので、サイクロン等の風力および遠心力を用いる分級手段を用いることが好ましい。風力を用いる分級手段では、上記した気流式粉砕機と同様に、磁石粒子の温度が上記範囲となるように導入する気流の温度を設定すればよい。

【0056】また、本発明では、窒化粒子および磁石粒子の温度を上記範囲に保持して微粉砕を行なった後、必要に応じてさらに磁石粒子を加熱しながら分級してもよい。この場合、径の揃った磁石粒子を分級するので、径の極めて均一な磁石粒子が歩留り良く得られる。

【0057】なお、分級に際しては、3区分となるように分級し、中央の区分の磁石粒子を用いることが好ましい。微粉側の磁石粒子は酸素含有量が多いため磁気特性が低く、粗粉側の磁石粒子では高い保磁力が得られない。

【0058】微粉砕や分級は、磁石粒子の酸化を防ぐために、Arや窒素等の非酸化性雰囲気中か真空中で行なうことが好ましい。気流式粉砕機では、高温の窒素気流を装置内に導入することにより、粒子の窒化が可能である。粉砕により現われる破断面は極めて反応性に富むため、短時間で粒子の窒化が進行する。このため、窒化工程において合金粒子を完全に窒化する必要がなくなり、窒化工程の所要時間を短縮することができる。また、粉砕用媒体を用いる粉砕機を使う場合でも、容器中を窒素ガス雰囲気とすることにより、窒化を進行させることが可能である。この場合、1気圧の窒素を容器内に導入して密閉し、容器を加熱すれば、容器の内圧が上昇して効率的な窒化が可能となる。また、サイクロン等で分級する際に分級機内に窒素ガスを導入すれば、やはり窒化を

進行させることができる。

【0059】磁石粒子の平均粒子径は特に限定されず、所望の保磁力が得られるように用途に応じて適宜決定すればよい。例えば、樹脂ボンディッド磁石に適用する場合には、単磁区となる程度の粒子径、例えば0.5～10μm程度にまで粉砕する。また、磁石粒子表面に後述する金属被覆層を設けて樹脂ボンディッド磁石に適用する場合や、金属ボンディッド磁石に適用する場合には、必ずしも単磁区となる粒子径まで粉砕しなくても必要な保磁力が得られる。これらの場合、例えば3～50μm程度の平均粒子径とすればよい。

【0060】上記のようにして製造された磁石粒子では、粒子径の標準偏差を1.0μm以下、特に0.5μm以下にすることができる。この場合の粒子径の標準偏差は、以下のようにして算出する。

【0061】まず、磁石粉末を樹脂中に封入する。次に樹脂を切断して研磨し、その断面を走査型電子顕微鏡などで写真撮影する。得られた写真中に、互いに平行な線を等間隔で複数本引く。隣り合う線同士の間隔は、同一の磁石粒子に2本の線が重ならないように決定する。なお、線の間隔は任意でよい。磁石粒子の輪郭と線とは2箇所で見交わるが、これらの交点間の距離を磁石粒子径とする。

【0062】このようにして、好ましくは200個以上、より好ましくは500個以上の磁石粒子の粒子径を測定して、粒子径の標準偏差を求める。測定粒子数が不足する場合には、複数の写真について粒子径を測定する。

【0063】なお、後述する樹脂ボンディッド磁石や金属ボンディッド磁石を切断して、上記と同様に標準偏差を求めてもよい。

【0064】＜ボンディッド磁石＞上記のようにして製造された磁石粒子は、通常、各種ボンディッド磁石に適用される。ボンディッド磁石は、磁石粒子がバインダ中に分散された構成を有する磁石であり、バインダとして樹脂を用いる樹脂ボンディッド磁石や、バインダとして金属を用いる金属ボンディッド磁石などが一般的であるが、上記磁石粒子はこれらのいずれにも好適である。

【0065】磁石粒子をボンディッド磁石に適用する場合、磁石粒子はほぼ単結晶粒子となる程度の粒径であることが好ましい。しかし、上記磁石粒子の保磁力発生機構はニュークリエーションタイプであるため、磁気特性が粒子の表面状態の影響を受け易い。すなわち、粉砕時の機械的衝撃や粒子の酸化等により磁石粒子表面には微小突起等の欠陥が生じ、磁化方向と反対側に境界が印加されたときに前記欠陥が逆磁区発生の核となって粒内に磁壁が発生するが、ニュークリエーションタイプの磁石では結晶粒内に磁壁のピンニングサイトがないため容易に磁壁移動が起こるので、高い保磁力が得られない。

【0066】金属ボンディッド磁石では、製造時に磁石

粒子表面が溶融した高温のバインダと接触するため、磁石粒子表面に存在する突起等の表面欠陥が平滑化されて表面粗さが減少するため逆磁区発生の核が減少し、高い保磁力が得られる。

【0067】また、磁石粒子表面に、金属の被覆層を形成した場合にも、磁石粒子の表面欠陥を修復することができるので、このような被覆層を有する磁石粒子を樹脂バインダ中に分散すれば、樹脂ボンディッド磁石においても高い保磁力を得ることが可能である。

【0068】そして、磁石粒子周囲のバインダあるいは磁石粒子周囲の被覆層に、磁石粒子を構成する元素を含有する混在部が形成されている場合、極めて高い保磁力が得られる。

【0069】この混在部は、バインダや被覆層を構成する元素と磁石粒子構成元素とが相互に拡散することにより形成されるものであり、磁石粒子とは磁氣的性質が異なるものである。磁石粒子の表面粗さの原因となっている突起等の表面欠陥は、上記した相互拡散により混在部の一部となって磁石粒子とは磁氣的に隔絶されるので、磁石粒子表面の実質的な表面粗さは極めて小さくなり、逆磁区発生の核が著減して極めて高い保磁力が得られると考えられる。

【0070】ただし、本発明では、微粉砕が短時間で済み、磁石粒子の表面欠陥が少ないので、金属の被覆層を設けない場合でも、良好な磁気特性の樹脂ボンディッド磁石が得られる。

【0071】以下、これらのボンディッド磁石について詳細に説明する。

【0072】〈樹脂ボンディッド磁石〉

被覆層

樹脂ボンディッド磁石に適用する場合には、上記したような被覆層を形成することが好ましい。

【0073】被覆層を構成する金属は、磁石粒子表面に被覆可能であり、かつ磁石粒子表面の欠陥を修復できるものであれば特に制限はない。ただし、被覆層と磁石粒子との間に後述する混在部が形成され得る金属を選択することが好ましい。

【0074】このような金属としては、融点が150～500℃程度の金属単体、合金および金属間化合物が好ましく、例えば、Zn、Sn、Pb、Mg-Ba、Ba-Pb、Bi、In、Bi-Li、Ni-Ce、Ce-Ga、Ce-Znなどが挙げられる。これらのうち特に、ZnまたはSnが好ましい。

【0075】被覆層は、磁石粒子全表面を被覆している連続膜である必要はない。すなわち、上記した組成を有する磁石粒子は結晶磁気異方性エネルギーが大きいため、被覆層は磁石粒子表面の少なくとも一部、好ましくは表面の70%以上を覆っていれば十分な保磁力向上効果が実現する。

【0076】被覆層の厚さは、保磁力向上のためには

0.1 μm 以上、特に0.5 μm 以上であることが好ましい。また、被覆層の厚さの上限は特にないが、樹脂ボンディッド磁石としたときの磁石粒子の充填率を高くし、かつ樹脂ボンディッド磁石製造時に良好な成形性を得るためには、通常、25 μm 以下とすることが好ましい。

【0077】また、磁石粒子と被覆層の合計に対する被覆層の比率は、0.5～15体積%であることが好ましい。被覆層の比率が前記範囲未満であると被覆層の厚さを上記範囲とすることが困難であり、前記範囲を超えると、樹脂ボンディッド磁石に適用した場合に磁石粒子充填率を高くすることが困難となり、成形性も低下する。

【0078】混在部

被覆層の少なくとも一部には、磁石粒子構成元素を含有する混在部が形成されていることが好ましい。混在部は、磁石粒子構成元素と被覆層構成元素とが相互に拡散することにより形成され、磁石粒子周囲に存在する。この混在部の存在により、保磁力の劣化は著しく改善される。

【0079】混在部中には、通常、磁石粒子構成元素のうち少なくともTおよび/またはR、特にFeおよび/またはSmが含有される。磁石粒子構成元素と被覆層構成元素とは金属間化合物として存在することが好ましく、特に、磁石粒子のTと被覆層構成元素との金属間化合物が混在部に含まれることが好ましい。例えば、被覆層がZnから構成される場合、混在部には、Zn₇Fe₃、Zn₉Fe₁、Sm₂Zn₁₇などの金属間化合物が含有されることが好ましく、特にZn₇Fe₃やZn₉Fe₁が含有されることが好ましい。

【0080】混在部の厚さは、高保磁力を得るためには0.05 μm 以上、特に0.5 μm 以上であることが好ましい。また、混在部の厚さの上限は特になく、被覆層全体が混在部となってもよいが、高い飽和磁化を得るためには10 μm 以下であることが好ましい。

【0081】なお、被覆層中において複数の磁石粒子が互いに接触し二次粒子化して存在する場合、混在部は二次粒子の周囲に存在することになる。

【0082】混在部の組成および厚さは、X線回折や電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)などにより測定することができる。なお、本明細書において混在部の厚さとは、磁石粒子構成元素の含有率が10～90原子%である領域の厚さとする。

【0083】被覆層形成前の磁石粒子の組成は、被覆層形成後の磁石粒子の組成が前述したような範囲となるように適宜選択されればよいが、前述した混在部の形成を容易にし、かつ磁気特性、特に飽和磁化を向上させるためには、被覆層形成前の磁石粒子の組成をR₂T₁₇で表わされる化学量論組成から偏倚させることが好ましい。この場合、化学量論組成に対してリッチな元素が被覆層中に拡散し易くなるため、混在部を容易に形成すること

ができ、しかも元素拡散後の磁石粒子の組成を、化学量論組成とほぼ等しくできる。

【0084】具体的には、下記式(I)または下記式(II)で表わされる組成を有する磁石粒子を用いることが好ましい。

【0085】式(I) $R_x T_{17-x} N_x$

【0086】ただし、上記式(I)は原子比組成を表わし、 $0.1 \leq a \leq 3$ 、 $3 < x \leq 4$ である。

【0087】式(II) $R_{2+x} T_{17} N_x$

【0088】ただし、上記式(II)は原子比組成を表わし、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $3 < x \leq 4$ である。

【0089】上記式(I)において、aが前記範囲未満であると、混在部が形成されにくくなり、また、高い飽和磁化が得られない。aが前記範囲を超えている場合、混在部形成後に磁石粒子中のTが化学量論組成に対して過剰となり、高い角形比が得られない。

【0090】上記式(II)において、bが前記範囲未満であると、混在部が形成されにくくなり、また、高い飽和磁化が得られない。bが前記範囲を超えている場合、混在部形成後に磁石粒子中のRが化学量論組成に対して過剰となり、例えばSmFe₃等の化合物が生成して高い角形比が得られない。

【0091】上記式(I)で表わされる組成を有する磁石粒子を用いた場合、被覆層中には主としてTが拡散する。また、上記式(II)で表わされる組成を有する磁石粒子を用いた場合、被覆層中には主としてRが拡散する。

【0092】被覆層および混在部形成方法

磁石粒子表面に被覆層を形成する方法に特に制限はなく、被覆層の材質などに応じて適宜選択すればよい。

【0093】例えば、被覆層は、熱CVD、プラズマCVD等のCVD法や、蒸着、スパッタ、イオンプレーティング等のPVD法など、各種気相成長法により形成することができる。

【0094】これらのうちCVD法は、ステップカバレッジが高く、磁石粒子全表面にほぼ均一な厚さの被覆層を形成することができるので好ましい。特に、熱CVDを用いる場合、磁石粒子を加熱しながら被覆層を形成するので、被覆層形成時の条件を適宜選択することにより、被覆層構成元素と磁石粒子構成元素とを相互に拡散させて、上記した混在部を容易に形成することができる。また、例えば、加熱した皿状体の上に磁石粒子を載置し、前記皿状体を振動させたり回転させたりしながら熱CVDを行えば、磁石粒子表面にほぼ均質かつ均一な厚さの被覆層を形成することができる。

【0095】熱CVDにより被覆層を形成する場合、原料ガスとしては各種有機金属を用いればよく、例えば亜鉛アルコキシド等の各種アルコキシドやステアリン酸亜鉛等の金属セッケンなどを用いることができる。

【0096】被覆層は、機械的エネルギーにより形成す

ることもできる。例えば、被覆層構成元素を含有する被覆層原料粒子と磁石粒子とを混合し、これらの粒子に機械的エネルギーを与えて融合させる。このとき、少なくとも磁石粒子の磁気特性が破壊されないように機械的エネルギーを与える。

【0097】このように機械的エネルギーを与える方法としては、被覆条件の制御および作業が容易で、しかも均質かつ均一な厚さの連続膜を形成でき、膜厚の制御が容易な点で、メカノフュージョンが好ましい。

【0098】本明細書においてメカノフュージョンとは、複数の異なる素材粒子間に機械的エネルギー、特に機械的歪力を加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせる技術のことである。このような機械的な歪力を印加する装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報等に記載されているような粉粒体処理装置があり、具体的には、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムなどが好適である。

【0099】メカノフュージョン被覆装置の一例を図1に示す。図1においてメカノフュージョン被覆装置7は、粉体を入れたケーシング8を高速回転させて粉体層6をその内周面81に形成すると共に、摩擦片91、かき取り片95をケーシング8と相対回転させ、ケーシング8の内周面81にて、摩擦片91により粉体層6に圧縮や摩擦をかけ、同時にかき取り片95により、かき取りや分散、攪拌を行なうものである。

【0100】メカノフュージョンの際の各種条件は、被覆層原料粒子の組成や目的とする被覆層の構成に応じて適宜設定すればよいが、例えば上記の装置にて、混合時間は20~40分程度、ケーシング8の回転数は800~2000rpm程度、温度は15~70℃程度とし、その他の条件は通常のものですればよい。また、被覆層原料粒子の平均粒子径は、0.5~10μm程度とすることが好ましい。

【0101】このようなメカノフュージョンにおいて各種条件を適宜選択することにより、被覆層形成と共に混在部を形成することが可能である。

【0102】また、液相めっきにより被覆層を形成することもできる。液相めっきとしては、各種の電気めっきや無電解めっきなどを用いればよい。

【0103】なお、上記した各方法により被覆層を形成した場合、磁石粒子が凝集することがあるが、樹脂ボンディッド磁石に適用する場合には必要に応じて解砕すればよく、被覆層中に複数の磁石粒子が存在していてもよい。

【0104】以上に挙げた方法のように磁石粒子に直接被覆層を形成する方法の他、金属のバインダ中に磁石粒子が分散されている金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いても、被覆層を有する磁石粒子を製造することができる。この場合、バインダが被覆層となる。

【0105】粉砕される金属ボンディッド磁石の製造方法に特に制限はない。例えば、磁石粒子からなる磁石粉末とバインダ粒子からなるバインダの粉末とを混合して成形した後、熱処理すれば、磁石粒子をバインダにより結合することができ、金属ボンディッド磁石が得られる。

【0106】この方法を用いる場合、550℃以下、好ましくは500℃以下で磁石粒子を結合可能なバインダを用いる。また、バインダの粉末の平均粒子径は特に限定されないが、磁石粉末と均一に混合するためには、0.5～30μm程度とすることが好ましい。混合手段にも特に制限はなく、例えば、ライカイ機などを用いればよい。

【0107】磁石粉末とバインダの粉末との混合物中におけるバインダの粉末の含有率は特に限定されないが、バインダの粉末の含有率が低過ぎると成形性が悪くなって粉砕したときに均一な被覆層が得られにくくなり、含有率が高すぎると粉砕したときに被覆層が厚くなりすぎるので、通常、2～25体積%とすることが好ましい。成形手段は特に限定されないが、通常、コンプレッション成形を行なう。成形時の圧力に特に制限はないが、通常、0.2～16t/cm²程度である。

【0108】なお、このような場合、金属ボンディッド磁石を粉砕して用いるため、金属ボンディッド磁石に異方性を付与する必要はないが、被覆層中に複数の磁石粒子を含む粉砕粉が得られる場合は、これら複数の磁石粒子の磁化容易軸方向が配向していることが好ましい。このように配向させるには、上記した成形を磁場中で行なえばよい。

【0109】バインダにより磁石粒子を結合するための熱処理温度は、550℃以下、好ましくは500℃以下とする。熱処理温度が550℃を超えると磁石粉末が分解してNが放出されてしまい、磁気特性が極端に低下する。熱処理温度は550℃以下であれば特に制限はなく、必要な粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で溶融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。また、熱処理の際の温度保持時間は、10分～5時間程度とすることが好ましい。熱処理手段は特に限定されないが、加圧しながら加熱する手段が好ましく、例えば、ホットプレスやプラズマ活性化焼結(PAS)等が好ましい。

【0110】なお、バインダにより磁石粒子を結合する際にホットプレス等の加圧加熱手段を用いる場合、熱処理温度がバインダの融点以下であっても、すなわちバインダが溶融状態になっていなくても、金属ボンディッド磁石を形成することが可能である。

【0111】熱処理後、冷却する。なお、磁場中で冷却すれば、上記した磁場中成形による異方性化を良好に保つことができる。

【0112】この方法において混在部は、バインダにより磁石粒子を結合する際の熱処理時および冷却時に形成される。混在部の組成および厚さを制御して高保磁力を得るためには、熱処理および冷却の際の温度やその時間的変化を適宜制御すればよい。

【0113】また、金属ボンディッド磁石を製造する際には、鋳造法により成形を行なってもよい。鋳造法を用いる場合、溶湯状のバインダ中に磁石粉末が分散された流動体を鋳造により成形する。前記流動体を作製する方法に特に制限はない。例えば、バインダを溶融して溶湯状とし、この中に磁石粉末を投入して攪拌混合する方法を用いてもよく、あるいは、バインダの粉末と磁石粉末とを混合した後、加熱してバインダを溶融する方法を用いてもよい。

【0114】磁石粉末を溶湯状バインダ中に投入する方法を用いる場合、磁石粉末とバインダとを攪拌混合する手段に特に制限はなく、例えば、バインダと反応しない材質(ステンレス等)のインペラにより攪拌する方法などを用いることができる。

【0115】流動体中のバインダの含有率は特に限定されないが、バインダの含有率が低過ぎると成形性が悪くなって粉砕したときに均一な被覆層が得られにくくなり、含有率が高すぎると粉砕したときに被覆層が厚くなりすぎるので、通常、バインダの含有率を10～40体積%とすることが好ましい。

【0116】また、上記流動体を作製後、必要に応じてバインダの一部を除去してもよい。磁石粉末をバインダ中に均一に分散するためには一定量以上のバインダが必要とされるが、板状などの比較的単純な形状の金属ボンディッド磁石を製造する場合、成形時に高い流動性は必要とされないため、バインダ量は少なくともよい。樹脂ボンディッド磁石製造に用いる場合には、金属ボンディッド磁石の形状は単純な塊状や板状であってよいので、十分な量のバインダを用いて分散した後、バインダの一部を除去しても成形可能であり、これにより被覆層の厚さを薄くできる。被覆層の厚さを薄くできれば、樹脂ボンディッド磁石を形成する際に磁石粒子の充填率を高くすることができ、しかも成形性は低下しない。バインダの一部を除去する方法としては、例えば濾過や遠心分離などが好ましく、また、減圧下で加熱してバインダを蒸発させる方法を用いてもよい。

【0117】溶湯状バインダと磁石粉末からなる流動体は、鋳型中において冷却されて凝固するが、バインダの凝固する温度が磁石粉末のキュリー温度以下である場合、磁場中で凝固させれば磁石粒子の磁化容易軸を配向させることができ、異方性金属ボンディッド磁石を得ることができるので、上記したように被覆層中に複数の磁石粒子が含有される場合に磁気特性の向上が可能である。

【0118】分散および鋳造する際の流動体の温度は、

550℃以下、好ましくは500℃以下とする。流動体の温度が550℃を超えると、磁石粉末が分解してNが放出されてしまい、磁気特性が極端に低下する。流動体の温度は550℃以下であれば特に制限はなく、鑄造に必要とされる粘度が得られるようにバインダの融点に応じて適宜選択すればよいが、150℃未満で熔融するバインダを用いた場合、実用的に十分な熱安定性が得られない。

【0119】なお、磁石粒子構成元素とバインダ構成元素との相互拡散による混在部は、磁石粉末を溶湯状バインダ中に分散させる際や、鑄造、冷却時の条件を適宜選択することにより形成可能である。

【0120】これらの方法により製造された金属ボンディッド磁石を粉砕する方法に特に制限はなく、例えば、ディスクミルやアトライター等により粉砕すればよい。粉砕により、金属のバインダを被覆層として有する磁石粒子が得られる。なお、被覆層中に1個の磁石粒子が含まれるように粉砕することが好ましいが、前述したように複数の磁石粒子が含まれていてもよい。

【0121】上記した各種の被覆層形成方法により好ましい混在部が得られない場合、被覆層を有する磁石粒子に熱処理を施すことにより、混在部を形成したり混在部の組成や厚さを制御することが可能である。また、金属ボンディッド磁石を用いる方法では、粉砕前の金属ボンディッド磁石にこのような熱処理を施してもよい。

【0122】このような熱処理の際の保持温度および温度保持時間に特に制限はなく、磁気特性向上に有効な混在部が形成されるような条件を適宜選択すればよいが、通常、250～470℃にて10分～5時間程度である。

【0123】本発明では、被覆層形成後、必要に応じて被覆層の一部を除去してもよい。例えば被覆層をZnで構成した場合、混在部にはZn、Feが含まれるが、ZnおよびZn、Feは非磁性である。そして、前述したように、被覆層は磁石粒子の表面欠陥を修復する作用をもつので、磁石粒子の表面欠陥修復に必要とされる厚さを超える領域の被覆層を除去すれば、保磁力向上効果を維持したままさらに磁気特性を向上させることが可能となる。特に、上記した被覆層形成方法のうち、金属ボンディッド磁石を粉砕する方法を用いる場合、被覆層が厚くなり易いので、この方法は有効である。

【0124】被覆層の一部を除去する方法は特に限定されないが、被覆層を有する磁石粒子をアルカリ性溶液や酸性溶液により洗浄する方法が好ましい。例えば被覆層をZnで構成した場合、Znは両性化合物なのでアルカリ性溶液および酸性溶液のいずれにも容易に溶解する。一方、混在部構成成分であるZn、Feは、これらの溶液に溶解しにくい。このため、混在部以外の被覆層だけを選択的に除去することができる。被覆層の一部除去

に用いる溶液のpHや温度、あるいは洗浄時間や洗浄方法等の各種条件は特に限定されず、適当な条件を実験的に定めればよいが、例えば、0.1～0.2mol/l程度のNa₂CO₃溶液を50～70℃程度に加熱し、この溶液中に被覆層を有する磁石粒子を投入して10分～4時間程度攪拌すれば、混在部を残して大部分の被覆層を除去することができる。

【0125】なお、混在部が形成されていない場合でも、溶解時間を制御することにより被覆層の一部を必要とだけ除去することが可能である。

【0126】樹脂ボンディッド磁石の製造方法

上記のようにして製造された被覆層を有する磁石粒子は、樹脂バインダ中に分散されて樹脂ボンディッド磁石とされる。

【0127】樹脂ボンディッド磁石の製造は、通常の方法に従って行なえばよい。すなわち、まず、被覆層を有する磁石粒子と樹脂バインダとを混合後、成形し、必要に応じて熱処理を施す。

【0128】成形方法に特に制限はなく、コンプレッション成形を用いるコンプレッションボンディッド磁石およびインジェクション成形を用いるインジェクションボンディッド磁石のいずれであってもよい。

【0129】用いるバインダに特に制限はなく、公知の樹脂ボンディッド磁石に利用される各種樹脂を用いればよい。例えば、コンプレッションボンディッド磁石の場合は各種硬化剤を用いたエポキシ樹脂等の各種熱硬化性樹脂を、また、インジェクションボンディッド磁石の場合はポリアミド樹脂等の各種熱可塑性樹脂を用いればよい。なお、混合時のバインダの状態には特に制限はない。

【0130】磁石粒子とバインダとの混合方法に特に制限はなく、水平回転円筒型混合機、正立方体型混合機、縦形二重円錐型混合機、V型混合機、鋤板混合機、らせん混合機、リボン混合機、衝撃回転混合機等のいずれを用いてもよい。コンプレッション成形あるいはインジェクション成形の条件に特に制限はなく、公知の条件から適当に選択すればよい。

【0131】なお、樹脂ボンディッド磁石には、上記した磁石粒子およびバインダに加え、必要に応じて潤滑剤、カップリング剤、可塑剤、酸化防止剤等が含まれていてもよい。

【0132】＜金属ボンディッド磁石＞上記磁石粒子を金属ボンディッド磁石に適用する場合、上記した被覆層形成の際と同様な方法により金属ボンディッド磁石を製作すればよい。

【0133】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げる。

【0134】【実施例1】

＜合金粒子の製造＞

【0135】まず、高周波誘導加熱により母合金インゴ

ットを作製した。母合金インゴットはTh₃Zn₁₇型の菱面体晶構造の結晶粒を有し、平均結晶粒径は約200μmであった。なお、結晶構造はX線回折法により確認した。

【0136】次に、母合金インゴットに溶体化処理を施した。溶体化処理は、Arガス雰囲気中にて1150℃で16時間行なった。

【0137】溶体化処理後、母合金インゴットを平均粒子径20μmまで粉砕し、合金粒子とした。

【0138】＜窒化粒子の製造＞次に、合金粒子に窒化処理を施し、窒化粒子を製造した。窒化処理は、N₂ガス雰囲気中にて450℃で8時間熱処理することにより行なった。

【0139】＜磁石粒子の製造＞流動層を利用するジェットミルにより窒化粒子を粉砕し、平均粒子径2μmの磁石粒子サンプルとした。粒子の組成および粉砕用気流の温度を変えて下記表1に示される各サンプルを製造した。ジェットミルには、分級手段が付設されているものを用いた。なお、平均粒子径の測定には、フィッシャー社のサブシーブサイザーを用いた。粉砕用ガスには窒素

【0140】各サンプル製造の際のジェットミルの処理*

表 1

サンプル No.	組 成 (原子比)	気流 温度 (℃)	処理 能力 (g/min)	粗粒の 比率 (wt%)	iHc (kOe)	Hk (kOe)	粒子径の 標準偏差 (μm)
1	9.05Sm-75.95Fe-15N	450	250	0.5	12.5	7.5	0.4
2 (比較)	9.05Sm-75.95Fe-15N	25	60	5	11.5	3.5	3.5
3	8.95Sm-76.05Fe-15N	450	230	1	13.5	7.0	0.6
4 (比較)	8.95Sm-76.05Fe-15N	25	40	12	12.8	3.8	3.0

【0145】表1に示されるように、高温ガスを用いて粉砕されたサンプルでは、室温のガスを用いて粉砕されたサンプルに比べ、ジェットミルによる粉砕効率が高く、また、粗粒の比率が低いので磁気特性が高い。

【0146】なお、ジェットミルの窒素気流をAr気流に替え、その他は上記と同様にして磁石粒子を製造したところ、同等の窒素含有量の磁石粒子を得るためには窒化工程の時間を20%長くする必要があった。

【0147】〔実施例2〕実施例1で製造したサンプル

*能力を測定した。処理能力は、粉砕開始から平均粒子径が2μmになるまでの単位時間あたりの回収量で表わした。

【0141】各サンプルを樹脂中に封入した後、樹脂を切断して研磨し、断面の走査型電子顕微鏡写真を撮影した。得られた写真を用いて、前述した方法により磁石粒子径の標準偏差σを求めた。測定粒子数は、各サンプルについて300個とした。また、この写真を用いて、粒子径10μm以上の粗粒の比率を算出した。

【0142】さらに、これらのサンプルの保磁力 iHc およびHk を測定した。Hk とは、磁気ヒステリシスループの第2象限における磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度であり、各磁石粒子の保磁力が揃っているほど、すなわち粒子径が揃っているほど高い値となり、高エネルギー積が得られる。なお、磁気特性は、磁石粉末を配向してVSMにより測定した。

【0143】これらの結果を表1に示す。なお、表1に示される各サンプルのキュリー温度は、450～465℃であった。

【0144】

【表1】

No. 2を、サイクロン分級機により分級した。サイクロン分級機に導入するガスの温度を下記表2に示されるように変えて分級を行ない、各場合について微粉側と粗粉側の平均粒子径を測定し、また、微粉側のiHc、Hkおよび磁石粒子径の標準偏差σを測定した。結果を表2に示す。なお、分級は、微粉側と粗粉側とがほぼ同重量となるような条件で行なった。

【0148】

【表2】

表 2

ケース No.	ガス温度 (°C)	平均粒子径 (μm)		微粉側の磁気特性		粒子径の 標準偏差 (μm)
		微粉側	粗粉側	iHc (kOe)	Hk (kOe)	
1	400	0.80	4.2	15.0	8.0	0.7
2	450	0.78	4.5	15.8	8.0	0.6
3 (比較)	25	1.92	2.05	11.5	4.0	3.0

【0149】表2に示されるように、高温のガスにより分級した場合には、微粉と粗粉との分離が良好となり、微粉側において極めて良好な磁気特性が得られている。一方、室温のガスを使用した場合には、殆ど分級されていないことがわかる。

【0150】【実施例3】実施例1で製造した窒化粒子を、アトライターにより乾式粉碎し、表3に示される平*

*均粒子径2 μm の磁石粒子サンプルとした。アトライターの容器外周にはヒーターを設置し、内部の粒子の温度を制御した。各サンプル製造の際の容器の温度、粉碎に要した時間、粒子径10 μm 以上の粗粒の比率、iHc、Hkおよび粒子径の標準偏差を、表3に示す。

【0151】

【表3】

表 3

サンプル No.	組 成 (原子比)	容器 温度 (°C)	粉碎 時間 (hr)	粗粒の 比率 (wt%)	iHc (kOe)	Hk (kOe)	粒子径の 標準偏差 (μm)
5	9.05Sm-75.95Fe-15N	400	0.70	0.75	14.2	6.5	0.3
6 (比較)	9.05Sm-75.95Fe-15N	25	2.50	11	13.0	2.5	2.1
7	8.95Sm-76.05Fe-15N	350	0.75	0.5	13.8	6.3	0.8
8 (比較)	8.95Sm-76.05Fe-15N	25	3.0	7	12.5	1.5	4.0

【0152】表3に示されるように、容器を加熱した場合には粉碎効率が高くなり、また、粗粒の比率が低くなって良好な磁気特性が得られている。

【0153】【実施例4】

＜樹脂ボンディッド磁石の製造＞実施例1で製造した磁石粒子サンプルを用いて樹脂ボンディッド磁石を作製した。

【0154】まず、エポキシ樹脂の粉末を有機溶剤に溶解し、さらに磁石粒子を前記有機溶剤中に投入して攪拌し、スラリーとした。このスラリーを、スプレードライヤーにより乾燥させ、磁石粒子をエポキシ樹脂で被覆した。具体的には、8 kgf/cm^2 の圧力で噴射されている窒素ガス中に前記スラリーを吐出し、前記スラリー1 kg に対し50 $\text{m}^3/10\text{min}$ の流量の窒素ガスで乾燥させた。

【0155】次いで、磁石粒子をコンプレッション成形し、さらに熱硬化を行なって、樹脂ボンディッド磁石を得た。

【0156】これらの樹脂ボンディッド磁石について保磁力の測定を行なったところ、用いた磁石粒子に応じた保磁力を示した。

【0157】＜被覆層の形成＞

【0158】メカノフュージョン法

平均粒子径1.2 μm のZn粒子からなる被覆層原料粉末と上記各磁石粒子からなる磁石粉末とを混合し、メカノフュージョン法により被覆層原料粒子と磁石粒子とを融合させ、磁石粒子表面に被覆層を形成した。メカノフュージョンは、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムにより行ない、その際の条件は、ケーシング回転数1500rpm、処理時間40分とした。

【0159】熱CVD法

原料ガスとして亜鉛アルコキシドを用い、熱CVD法により上記磁石粒子表面に被覆層を形成した。CVDに際しては、加熱した皿状体の上に磁石粉末を載置し、この皿状体に振動を与えながら磁石粉末を均等に加熱した。磁石粉末の温度は200℃とした。

【0160】金属ボンディッド磁石の粉碎

平均粒子径15 μm のバインダの粉末と上記磁石粒子との混合物を、超硬合金製ライカ機により作製した。バインダにはZn（融点419℃）を用い、混合物中のバインダの粉末の含有率は12.5体積%とした。混合物

をコンプレッション成形し、得られた成形体をホットプレスにより加圧熱処理した。ホットプレスの際のプレス時間は1時間、保持温度は450℃、加圧圧力は8t/cm²とした。なお、ホットプレスは、1気圧の窒素ガス流中で行なった。

【0161】ホットプレス後、冷却し、金属ボンディッド磁石を得た。この金属ボンディッド磁石をディスクミルにより粉碎し、被覆層を有する磁石粒子を得た。なお、一部の粉碎粉は、10個程度以下の凝集した磁石粒子の周囲を被覆層が囲んだ構成となっていた。

【0162】また、金属ボンディッド磁石粉碎後、70℃のNa₂CO₃ 0.5mol/l溶液に浸漬して被覆層の一部を溶解除去した磁石粒子を作製した。

【0163】上記各方法により被覆層形成後、窒素ガス雰囲気中で磁石粒子に熱処理を施した。熱処理は450℃で1時間行なった。

【0164】熱処理後、被覆層を形成した磁石粒子に対してX線回折を行ない、混在部に含有される化合物の種類を調べたところ、SmN、Sm₂Zn₁₇、Fe₂N、Fe₃Zn₇等が確認された。

【0165】被覆層を形成した磁石粒子を用い、上記と同様にして樹脂ボンディッド磁石を作製した。これらの樹脂ボンディッド磁石について、保磁力の測定を行なったところ、上記各ボンディッド磁石に対し、保磁力が向

上した。

【0166】また、被覆層構成材料としてSnを用いて上記各方法により被覆層を有する磁石粒子を作製し、上記と同様にしてEPMAにより測定したところ、混在部の存在が確認された。また、X線回折の結果、混在部にはFeSn₂の存在が確認された。

【0167】なお、上記各実施例において磁石粒子のFeの一部をCoで置換した場合、T_cの上昇、4πIsの向上ならびにiH_cの僅かな低下が認められた。

10 【0168】

【発明の効果】本発明によれば、磁石粒子製造工程における微粉碎や分級の際に、磁石粒子の凝集が防げる。このため、微粉碎を極めて効率的に行なうことができ、また、径の揃った磁石粒子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】磁石粒子表面に被覆層を形成する際に用いるメカノフュージョンによる被覆装置の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 20 6 粉体層
- 7 メカノフュージョン被覆装置
- 8 ケーシング
- 91 摩擦片
- 95 かき取り片

【図1】

